DIE ÄTHERISCHEN ÖLE

VON

E. GILDEMEISTER UND FR. HOFFMANN.

ZWEITE AUFLAGE

VON

E. GILDEMEISTER.

BEARBEITET

IM AUFTRAGE DER FIRMA SCHIMMEL & Co IN MILTITZ BEI LEIPZIG.

ERSTER BAND.

MIT ZWEI KARTEN UND ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN.

VERLAG VON SCHIMMEL & Co
MILTITZ BEI LEIPZIG.

(FÜR DEN BUCHHANDEL: L. STAACKMANN, LEIPZIG.)

1910.

Alle Rechte vorbehalten.

V 4295

Geschäftsdruckerei Schimmel & C°, Miltitz bei Leipzig.

Vorwort zur I. Auflage.

Der früher rein empirisch betriebenen Darstellung ätherischer Öle ist erst innerhalb der letzten Jahrzehnte eine wissenschaftliche Grundlage gegeben worden, die ihr ermöglicht hat, sich allmählich zu einem selbständigen Zweige der chemischen Industrie auszubilden. Während des Übergangsstadiums, in dem sie sich auch gegenwärtig noch befindet, haben die auf diesem Gebiete technisch und wissenschaftlich bahnbrechend vorgehenden Fabriken ebenso wie diejenigen, welche die Erzeugnisse weiter verarbeiten, vielfach unter dem Mitbewerb minderwertiger oder verfälschter Produkte zu leiden, denn bedauerlicherweise ist das Verständnis für die Beurteilung und Würdigung der Qualität und Reinheit der so vielfach verwendeten ätherischen Öle noch nicht so verbreitet, wie es für Industrie, Handel und Gewerbe wohl wünschenswert wäre. Es hat dies hauptsächlich seinen Grund darin, daß die Ergebnisse der neueren chemischen Forschung und ihre Übertragung auf die Praxis noch nicht in geeigneter Form der Allgemeinheit zugänglich gemacht worden sind.

Der Mangel an einem Werke, das vom modernen Standpunkte aus das gesamte Wissensgebiet der ätherischen Öle erschöpfend und kritisch behandelt, veranlaßte die Firma Schimmel & Co. in Leipzig, die Verfasser mit der Bearbeitung eines diesen Anforderungen entsprechenden Buches zu beauftragen und stellte ihnen zu diesem Zwecke ihr in vieljährigem Großbetriebe erworbenes Beobachtungsmaterial zur Verfügung, wodurch die erfolgreiche Durchführung der Aufgabe wesentlich erleichtert wurde.

Besonderer Wert wurde auf die Beschreibung der Eigenschaften und auf praktisch bewährte Prüfungsmethoden der für den Handel wichtigen Öle gelegt, um den Konsumenten in den Stand zu setzen, reine Öle von verfälschten und gute von minderwertigen zu unterscheiden. Da die rationellen Prüfungsverfahren auf der Kenntnis des physikalischen Ver-

haltens und der chemischen Zusammensetzung der Öle beruhen, so war es erforderlich, die Ergebnisse der wissenschaftlichen Untersuchung eingehend zu erörtern. Hierbei sind Arbeiten, die auf dauernden Wert keinen Anspruch machen können, sowie veraltete Untersuchungsweisen, wie z. B. Farbreaktionen usw., unberücksichtigt geblieben.

In voller Würdigung der Bedeutung einer geschichtlichen Grundlage für ein derartiges Werk, ist dieser eine ganz besondere Berücksichtigung zuteil geworden und durch umfassende Quellenangaben dem Leser gleichzeitig der Weg zu weiterer Forschung geebnet. Bei der Angabe von Büchertiteln und Zitaten sind der Wortlaut und die Schreibweise möglichst genau nach den Originalen wiedergegeben.

Die Verfasser dürfen somit wohl hoffen, mit diesem, wenngleich hauptsächlich für praktische Zwecke bestimmten Buche, doch auch dem wissenschaftlich Forschenden eine möglichst vollständige, mit zahlreichen Literaturangaben versehene Übersicht alles bisher auf diesem Felde Geleisteten darzubieten.

An dem Werke hat in dankenswerter Weise Herr Dr. C. von Rechenberg durch Bearbeitung des Kapitels: „Theoretische Grundlage der Gewinnung der ätherischen Öle durch Dampfdestillation“ mitgewirkt. Ferner sind die Verfasser Herrn Dr. J. Helle, für seinen Beitrag „Die häufiger vorkommenden Bestandteile der ätherischen Öle“ zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Dr. J. Bertram, der die Freundlichkeit hatte, uns beim Lesen der Korrekturen zu unterstützen und uns vielfach mit seinen wertvollen Ratschlägen beizustehen.

Was den Anteil jedes Einzelnen der auf dem Titelblatte genannten Herausgeber an der Bearbeitung anbetrifft, so entstammen „Geschichtliche Einleitung“ und alles auf die Geschichte der ätherischen Öle und der Rohmaterialien bezügliche, sowie die Beschreibung der Gewinnungsweise der amerikanischen Produkte und ein Teil der Angaben über Herkunft und Gewinnung der Drogen der Feder von Dr. Friedrich Hoffmann, zurzeit in Berlin wohnhaft, der gesamte chemische und übrige Teil ist von Dr. Eduard Gildemeister bearbeitet worden.

Leipzig und Berlin, Juni 1899.

Vorwort zur II. Auflage.

Elf Jahre sind seit der Herausgabe der ersten Auflage ververgangen. In dieser Zeit sind auf dem Gebiete der ätherischen Öle, sowohl wissenschaftlich wie praktisch, außerordentliche Fortschritte gemacht worden. Zahlreiche Untersuchungen haben die Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle vermehrt und erweitert, die bis dahin unbekannte Zusammensetzung einer stattlichen Reihe von Ölen ist aufgeklärt, neue chemische Verbindungen, deren Vorkommen in ätherischen Ölen bisher noch nicht festgestellt war, sind in großer Anzahl aufgefunden worden. Die Praxis hat nicht gezögert, die Forschungsergebnisse zu verwerten, sie auf die Untersuchungsmethoden zu übertragen und diese weiter auszubauen. Durch Darstellung neuer ätherischer Öle ist deren Zahl bedeutend vermehrt worden. Alle diese Gründe, sowie der Umstand, daß die erste Auflage seit mehreren Jahren vergriffen ist, haben mich veranlaßt, an die Bearbeitung der zweiten heranzugehen.

Da das Material zu sehr angewachsen war, um in einem Bande bewältigt zu werden, erscheint das Werk jetzt in zweien.

Der erste, nunmehr vorliegende Band enthält den gesamten geschichtlichen Teil, einschließlich der Geschichte der einzelnen Öle. Dieser Teil, der für die erste Auflage von dem leider inzwischen verstorbenen Dr. Friedrich Hoffmann bearbeitet worden war, ist im großen und ganzen unverändert geblieben und hat nur wenige Ergänzungen erfahren. Der erste Band enthält ferner die Beschreibung der Hauptbestandteile und die Prüfungsmethoden der ätherischen Öle.

Neu hinzugekommen ist das Kapitel: „Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration", Darstellungsmethoden, die in den letzten zehn Jahren, besonders in Südfrankreich, größere Bedeutung erlangt haben. Weggeblieben ist dagegen der Abschnitt: „Theoretische Grund-

lage der Gewinnung der ätherischen Öle durch Dampfdestillation". Dieser für die Fabrikation so wichtige Teil wurde während der Bearbeitung durch Herrn Dr. C. von Rechenberg, da auch andere nicht direkt mit den ätherischen Ölen zusammenhängende Gebiete einbezogen werden mußten, so umfangreich, daß daraus ein besonderes Buch entstand, das inzwischen unter dem Titel: „Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation (Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre)" im gleichen Verlage erschienen ist.

Für ihre Mitarbeit an dem Kapitel: „Hauptbestandteile der ätherischen Öle", in das auch die wichtigsten künstlichen Riechstoffe aufgenommen worden sind, bin ich den Herren DDr.: O. Wiegand, A. Reclaire, H. Köhler und W. Müller zu großem Danke verpflichtet. Der Abschnitt: „Die Prüfung der ätherischen Öle" ist von Herrn Dr. O. Wiegand neu bearbeitet worden. Alle genannten Herren haben sich, ebenso wie Herr Dr. F. Rochussen, auch durch Lesen der Korrekturen verdient gemacht.

Die von der I. Auflage her bekannten Tabellen sind erweitert, und außerdem ist eine neue aufgenommen worden, die es ermöglicht, bei Anwendung von 1,5 g Öl, direkt aus der bei der Verseifung verbrauchten Menge Halb-Normal-Kalilauge, die Esterzahl sowie den Prozentgehalt an Ester und Alkohol ohne weitere Rechnung zu ermitteln. Diese Tabellen sind in einem zweiten Exemplar dem Buche lose beigegeben, das speziell zum Gebrauch im Laboratorium bestimmt ist.

In dem zweiten, später erscheinenden Bande werden die einzelnen ätherischen Öle behandelt werden.

Miltitz bei Leipzig, im Juli 1910.

E. Gildemeister.

Inhaltsverzeichnis.

I. Geschichtliche Einleitung

Seite

Der Gewürz- und Spezereihandel im Altertum und im Mittelalter . . . 3
Allgemeine Geschichte der ätherischen Öle . . . 15
Geschichte einzelner ätherischer Öle . . . 99
Geschichte der Destillierweisen und der Destilliergeräte . . 214

II. Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration

Allgemeines . . . 259
Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln . . . 261
Extraktion mit einem nicht flüchtigen Lösungsmittel . . . 273

III. Hauptbestandteile der ätherischen Öle, natürliche und künstliche Riechstoffe

Allgemeines . . . 285
Kohlenwasserstoffe
- Aliphatische Kohlenwasserstoffe . . . 292
- Aromatische Kohlenwasserstoffe . . . 296
- Alicyclische Kohlenwasserstoffe . . . 300
- Sesquiterpene . . . 343

Alkohole
- Aliphatische Alkohole . . . 364
- Cyclische Alkohole . . . 387
- Alicyclische Alkohole . . . 391
- Sesquiterpenalkohole . . . 416

Aldehyde
- Aliphatische Aldehyde . . . 422
- Cyclische Aldehyde . . . 438
- Alicyclische Aldehyde . . . 449

Ketone
- Aliphatische Ketone . . . 450
- Aromatische Ketone . . . 456
- Alicyclische Ketone . . . 457

Phenole und Phenoläther . . . 489
Säuren . . . 516

	Seite
Ester	520
Lactone	538
Oxyde	542
Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen	
Allgemeines	548
Nitrile	549
Nitroverbindungen	553
Amido- und Imidoverbindungen	558
Sulfide	563
Senföle	564

IV. Die Prüfung der ätherischen Öle

Allgemeines	571
Die Feststellung der physikalischen Eigenschaften	574
Spezifisches Gewicht	574
Optisches Drehungsvermögen	578
Brechungsvermögen	580
Erstarrungspunkt	581
Siedeverhalten und fraktionierte Destillation	583
Löslichkeit	585
Chemische Prüfungsmethoden	587
Allgemeines	587
Verseifung	589
Acetylierung	594
Formylierung	599
Bestimmung von Aldehyden und Ketonen	601
Phenolbestimmung	611
Methylzahl	619
Cineolbestimmung	621
Blausäurebestimmung	624
Senfölbestimmung	626
Prüfung auf Chlor	630
Der Nachweis einiger häufig vorkommender Verfälschungsmittel	632
Terpentinöl	632
Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl	632
Alkohol	633
Fettes Öl	634
Mineralöl, Petroleum	635
Chloroform	636
Zusätze zur Erhöhung des Estergehalts	636
Tabelle I zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus dem vor und nach dem Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen, sowie an Essigestern dieser Alkohole	638
Tabelle II zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester unmittelbar aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge bei Anwendung von 1,50 g Öl	652
Register	663

Geschichtliche Einleitung.

1. Der Gewürz- und Spezereihandel im Altertum und im Mittelalter.

(Mit zwei Karten.)

Die ihres Wohlgeruches, ihres Wohlgeschmackes oder ihrer Wirksamkeit wegen von alters her in Gebrauch genommenen Pflanzenteile oder Pflanzenprodukte sind bis in die neuere Zeit in ursprünglicher Form in getrockneter oder sonstiger für Haltbarkeit und Versand zweckdienlicher Zubereitung in den Welthandel gekommen. Die wesentlichen, jene Eigenschaften bedingenden Bestandteile, deren Träger diese Rohstoffe (Drogen) sind, die aromatischen flüchtigen Öle, die Harze, Gummiharze, Bitterstoffe, Alkaloide und Glycoside sind erst mit dem Emporkommen naturwissenschaftlicher Kenntnisse und technischer Fertigkeiten näher erkannt und schrittweise immer besser und reiner aus den Pflanzengebilden dargestellt worden.

Unter diesen Produkten der Pflanzenwelt haben vor allen die Gewürze und Spezereien von Anfang an den Bedürfnissen und dem Wohlbefinden der Menschen gedient und deren Wertschätzung in besonderem Maße gefunden. Sie haben daher im Völkerverkehr und im Welthandel immer einen hervorragenden und einflußreichen Faktor gebildet. Nach mehrtausendjähriger Kenntnis und Benutzung der Gewürze in der ursprünglichen natürlichen Form ist es auch bei diesen schon im Mittelalter, weit mehr aber in der Neuzeit gelungen, deren Hauptbestandteile, die ätherischen Öle, zu sondern und nutzbar zu machen.

Für die Besprechung der ätherischen Öle dürfte daher ein kurzer geschichtlicher Rückblick auf die Herkunft und den

Handel der von frühester Zeit an bekannten und benutzten Träger derselben, der Gewürze und Spezereien, um so mehr zustehend sein, als das historische Element auch auf diesem Wissensgebiete eine schätzbare Grundlage für rechte Kenntnis ist.

Jede Forschung auf kulturgeschichtlichen Gebieten, wenn sie nicht nur der Betrachtung einzelner Völker, sondern der Gesamtheit der Menschheit gilt und bis auf die frühesten historischen Urkunden zurückgeht, führt immer auf das wunderbare und sagenreiche Morgenland, auf das mittlere Asien als der traditionellen „Wiege der Menschheit“ zurück. Dies gilt auch für die Handelsgeschichte der ältesten Völker und in besonderem Maße für die Herkunft und Verbreitung der Gewürze und Spezereien.

Schon durch seine geographische Lage und topographische Konfiguration ist Asien ein hochbegünstigtes Land. Es erstreckt sich in mächtiger Breite vom Pol zum Äquator. Seine schönsten und reichsten Länder, durchzogen von gewaltigen Höhenzügen und Stromläufen, liegen unter Breitengraden, die durch Bodenverhältnisse und Klima alle Bedingungen für eine üppige Vegetation gewähren. Die östlichen und südlichen Küstenländer sind durch große, sich tief in das Inland erstreckende Meeresbuchten zerklüftet, in welche zahlreiche schiffbare Ströme von den fernen Hochländern her nach langem Laufe durch wasserreiche Höhenzüge und Fluren ausmünden. Ein von dem japanischen Inselreiche durch den malayischen Archipel bis Ceylon um das Festland gruppierter Kranz zahlreicher, in urwüchsiger tropischer Vegetationsfülle prangender Inseln gibt diesem gewaltigsten Kontinente der Erde eine Mannigfaltigkeit und einen Reichtum an eigenartigen Pflanzen und Pflanzenprodukten, wie sie kein anderer besitzt.

Diese Vorzüge haben das südliche Asien und die es umgrenzenden Inselgruppen seit dem Anfange der Menschengeschichte zum ältesten Schauplatz des Völkerverkehrs und des Handels gemacht, in welchem die Gewürze und Spezereien jener gesegneten Länder die hauptsächlicheren Tauschobjekte bildeten. Sie gewannen durch ihren Wohlgeruch und ihren würzigen Geschmack das Interesse der Menschen in dem Maße, daß sie durch diese Eigenschaften nicht nur allgemeinen Gebrauch, sondern auch im Religionskultus bei den Opferbräuchen der

meisten Völker Eingang und symbolische Bedeutung fanden. Damit gewannen die Aromata an Wert und ihr Verbrauch vermehrte sich stetig mit der Zunahme des Wohlstandes und des Wohllebens, sowie des Sinnes für Reinlichkeit und körperliches Wohlbefinden.

Als Ausgangspunkt eines frühen Tausch- und Warenverkehrs zwischen den ältesten Völkern des mittleren und südlichen Asiens führen die in der neueren Zeit aufgefundenen Urkunden auf das Ländergebiet zwischen dem Indus und dem Oxus. Attock, Cabura, Bactra und Marakanda scheinen die ersten größeren Stapel- und Verkehrsplätze des beginnenden Handels mit den morgenländischen Naturprodukten, wesentlich Gewürzen und Spezereien, edlen Metallen, Seide und Schmucksachen, gewesen zu sein. Nach Attock kamen die Erzeugnisse des ostwärts liegenden, sich frühe dem Völkerverkehr verschließenden chinesischen Reiches.

Von Attock am Zusammenflusse des Indus mit dem Kabulstrome gingen die Karawanenstraßen über Cabura (der jetzigen Hauptstadt Kabul von Afghanistan) nordwärts über Bactra, Bokhara und Marakanda (Samarkand) nach den Oxusländern und zu den Stämmen der Scythen, oder südwärts über Kandahar durch das Gebiet der Parther nach den *Pylae Caspiae* (Kaspisches Tor) und nach Ekbatana in Medien. Von dort überschritt der nach Babylon am Euphrat führende Landweg den Tigris. In späterer Zeit, als der Verkehr sich auf dem Wasserwege entwickelt hatte, führte ein Umweg zu Lande über Susa nach der Mündung des Tigris, um die Karawanengüter von hier aus den Euphrat hinauf nach Babylon zu Wasser zu befördern. Zwischen Attock und den späteren Hafenorten am Schwarzen Meer und am Mittelmeer war das schon 3000 Jahre v. Chr. bestehende Babylon im frühen Altertum der bedeutendste Durchgangs- und Handelsplatz für die von China und Indien westwärts gehenden Waren. Von Babylon aus führten die Karawanenstraßen nordwärts durch Assyrien und Armenien zum Schwarzen Meere *(Pontus Euxinus)* und westwärts durch Syrien zum Mittelländischen Meere *(Mare Internum)* und durch Palästina nach Ägypten. Trotz ihrer hochentwickelten Industrie schlossen die Ägypter ihr Land gegen fremde Völker bekanntlich in ähnlicher

Strenge ab, wie es die Chinesen taten; daher fehlten in Ägypten Handelsplätze, welche dem Zutritt fremder Kaufleute und dem Transithandel offen standen.

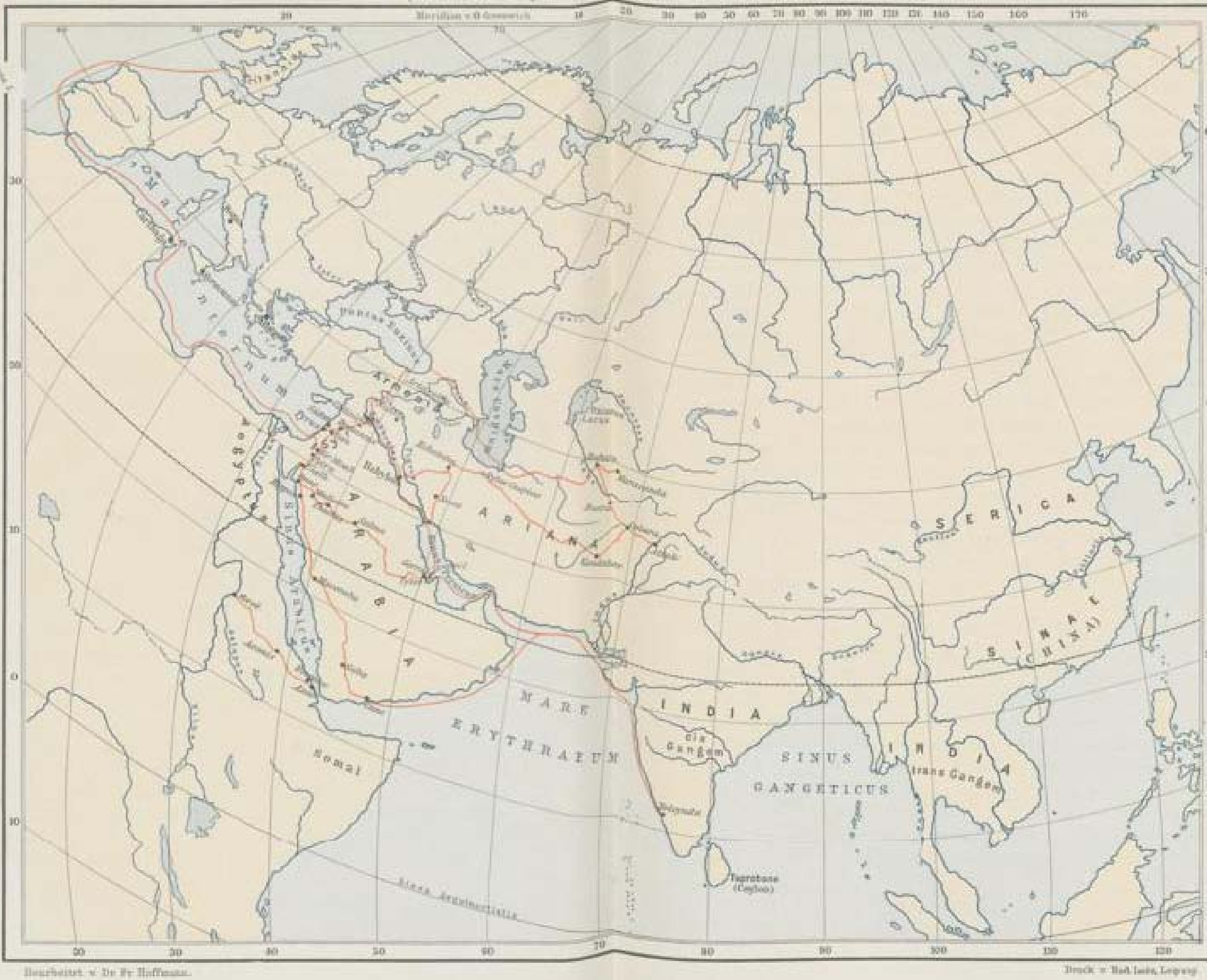
Während der ersten Blütezeit der Babylonier, ungefähr 2000 bis 1000 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung, entwickelte sich ein lebhafter Karawanenhandel, welcher sich von China, Indien und Arabien bis Ägypten, Palästina, Syrien und dem *Pontus Euxinus* erstreckte.

Zu besonderer Bedeutung gelangte in diesem Zeitalter durch den Seeverkehr ihres südlichen Küstenlandes und begünstigt durch die tiefen Einschnitte des Persischen Meerbusens und des Roten Meeres, die Halbinsel Arabien. Ihre Bevölkerung trieb schon frühzeitig lebhaften Zwischenhandel mit indischen und ägyptischen Waren, die in arabische Häfen gelangten und von diesen aus mit Karawanen nordwärts nach Babylonien, Syrien und anderen Ländern gingen. Die hauptsächlichste Karawanenstraße vom südwestlichen Arabien nach Babylon, Damascus und Ägypten führte von Cane am Erythräischen Meere aus über Saba, Macoraba, Hippos und Onne nach Elath (dem jetzigen Akaba) an der nordöstlichen Spitze des Roten Meeres. Von dort ging die Straße östlich vom Jordan über Petra, Kir Moab, Ammonitis und Dan nach Damascus, nach Ägypten aber westwärts über Azab, Axomis und Meroe.

Eine allmähliche aber im Laufe der Zeit sehr bedeutende Erweiterung erfuhr der damalige Welthandel durch das ungefähr 15 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung auf dem schmalen Küstenstriche Syriens sich ausbreitende Volk der Phönizier. Diese erwarben sich auf industriellen und Handelsgebieten eine hervorragende, als Seefahrer aber eine dominierende Stellung unter den Völkern ihrer Zeit. Die Phönizier waren das erste weitstrebende und erfolgreiche Kolonialvolk des Altertums und während vieler Jahrhunderte die hauptsächlichsten Inhaber und Beherrscher des Seeverkehrs. Sie begründeten oder erweiterten den Handel mit den Küstenvölkern des Mittelländischen Meeres, drangen durch die „Säulen des Herkules" (Gibraltar) in das Weltmeer hinaus und erschlossen die Produkte Madeiras, der Kanarischen Inseln und der westlichen Küstenstriche Spaniens, Frankreichs, des britischen Inselgebietes und des Nordlandes bis zu den Bernsteingestaden des Baltischen Meeres.

DIE HANDELSSTRASSEN IM ALTERTUME.

(Der Gewürz- u. Spezereihandel im Altertume u. im Mittelalter)



Bearbeitet v. Dr. Fr. Hoffmann.

Druck v. Rud. Ihde, Leipzig

Die Phönizier waren während ihrer nahezu eintausendjährigen hervorragenden Stellung im Seeverkehr die hauptsächlichsten Vermittler des Warenaustausches zwischen den Völkern des Morgenlandes und des Abendlandes. Ihre Handelsemporien Sidon und, vom 9. Jahrhundert an, Tyrus wurden zu Mittelpunkten des damaligen Welthandels.[1])

Der Seeverkehr der Phönizier erstreckte sich auch auf das Rote und das Erythräische Meer und von diesen aus in den Persischen Meerbusen. In diesem legten sie die Kolonien Arados und Tylos auf den jetzigen Bahrein-Inseln an. Diese Städte trieben vom 12. Jahrhundert bis zu ihrem Niedergange im 5. Jahrhundert vor Chr. bedeutenden Transithandel mit Waren von Indien und Ceylon nach Babylon, Damascus, Tyrus und Sidon und nach Ägypten. Eine Karawanenstraße führte von Gerra über Salma, Thaema und Madiana nach Elath und von dort auf den älteren Wegen nach Damascus, Tyrus und Sidon, sowie westwärts nach Ägypten, während der Handel nach Babylon von Arados und Tylos aus zu Wasser auf dem Euphrat oder Tigris ging.

Außer dem Schiffbau erreichten auch die Metall- und Glasindustrie, die Färbekunst und andere Gewerbebetriebe bei den Phöniziern eine hohe Entwicklung.

Eine ihrer zu großer Blüte und Machtentfaltung gelangten Kolonien, das im Jahre 846 vor Chr. gegründete Carthago, wurde schon im Laufe des folgenden Jahrhunderts die bedeutendste Rivalin des Mutterlandes.

Vom 6. bis 4. Jahrhundert vor Chr. erfuhr der Inlandhandel des westlichen Asiens eine teilweise Verschiebung durch das Emporkommen und die Macht des Perserreiches. Die alten, durch die von den Persern beherrschten Länder führenden Verkehrsstraßen wurden mit Sorgfalt gepflegt und mehrfach vermehrt. Ein weiterer Wandel in den alten Heerstraßen des transkontinentalen Handels fand durch die Eroberungszüge der Griechen unter Alexander dem Großen zu Ende des 4. Jahrhunderts v. Chr. statt, mehr aber noch durch die im Laufe des 4. und 5. Jahrhunderts nach Christus stattfindenden Völkerwanderungen. Durch Kriegszüge und andere Störungen im Handelsverkehr der

[1]) Bekanntlich lieferten die Phönizier um das Jahr 1000 vor Chr. auch dem Könige Salomo das Material zum Bau des Tempels in Jerusalem (1. Könige Kap. 5, 9 und 10, und 2. Chronica Kap. 2 und 9).

alten Karawanenstraßen wurde dieser vielfach auf den Strom- und Küstenverkehr gedrängt. Beim Wiedereintritt friedlicher Zustände scheint der Handel indessen immer wieder auf die herkömmlichen Karawanenstraßen zurückgekehrt zu sein.

Er erfuhr aber im Laufe der Zeit und besonders im 6. und 7. Jahrhundert nach Chr. Abkürzungen. So gingen unter anderen die Produkte der Küstenländer Chinas und Indiens und der Inseln der indischen Meere zum Teil zu Schiff über den Golf von Bengalen und über Ceylon in die Handelsemporien des Persischen Meerbusens oder des Roten Meeres, von wo sie durch Küsten- und Stromverkehr auf dem Tigris oder Euphrat, oder aber durch Karawanen weiter nordwärts oder westwärts befördert wurden. Von den nördlicheren chinesischen oder indischen Ländern gingen die Karawanen durch das heutige Ost-Turkestan auf den S. 9 angegebenen ältesten Straßen durch die Oxusländer nach dem Araxes. Anstatt nun auf diesem Flusse direkt zum Phasis und dem Schwarzen Meere weiter befördert zu werden, wurden die Waren aufwärts bis Artaxata und von dort durch Karawanen durch Persien nach kleinasiatischen Häfen befördert. Auch wurde der alte Weg von Kandahar über den Nordrand der iranischen Hochebene, ebenfalls durch persisches Gebiet führend, von den Karawanen benutzt.

Zur Zeit des oströmischen Kaisers Justinian im 6. Jahrhundert nach Chr., als unter dem Sturme der Völkerwanderung das römische Weltreich in Trümmer ging, erlebte das Perserreich unter den Sassaniden eine neue Machtentfaltung. Diese beherrschten das gesamte Ländergebiet vom Kaspischen bis zum Arabischen Meere und von dem heutigen Afghanistan bis Syrien und Armenien, sie verbesserten die alten Heerstraßen und Karawansereien, hielten sie in gutem Zustande und förderten Handel und Verkehr, allerdings im eigenen Interesse, indem sie diese in die ihr Reich durchquerenden Straßen lenkten. Der vieljährige Wohlstand und große Luxus im römischen Weltreiche hatte den morgenländischen Handel mit Gewürzen zu ungewöhnlicher Höhe gebracht. Das damals bedeutendste abendländische Reich, das oströmische mit der Hauptstadt Konstantinopel, wurde von den Persern gezwungen, die nicht auf dem Seewege über das Mittelmeer aus dem Orient kommenden Güter aus oder über Persien zu beziehen und dafür erheblichen Transitzoll zu entrichten.

Die wichtigsten persischen Stapelplätze und Zollstätten waren damals Artaxata am Araxes, Nisibis und südlich vom Tigris Callinicum (Rakka) am Euphrat. Nach Artaxata kamen die Waren aus den Oxusländern über das Kaspische Meer, nach Nisibis teils auf der südlich vom Kaspischen Meere führenden Karawanenstraße, teils von den Küstenländern längs des Persischen Meerbusens auf dem Wasserwege des Tigris oder des Euphrat. Auf den letzteren beiden Wegen gelangten während nahezu fünf Jahrhunderten die Spezereien Chinas, Indiens und des Malayischen Archipels über Ceylon, und zum Teile auch die Arabiens in die Abendländer. Zu dieser Zeit entstand auch der für die Folge so wichtige Levantehandel.

So lange das persische Reich bestand (bis in die Mitte des 7. Jahrhunderts nach Chr.), blieben die Versuche Justinians und seiner Nachfolger, das Transitmonopol der Perser mit Hilfe des überseeischen Handels von dem Durchgange durch persisches Gebiet abzulenken, erfolglos. Es gelang ihnen nicht, einen Seeverkehr zwischen Indien und Äthiopien anzubahnen, weil persische Kaufleute die indischen Märkte besuchten und imstande waren, Inder und Chinesen von dem Verkauf ihrer Waren an neue Kunden abzuhalten. Mit der Zeit jedoch gelang es den Griechen, große Warenbezüge zu Schiff von indischen Häfen und von Ceylon, besonders aber von den gewürzreichen Küstenländern des Arabischen Meeres in die ihnen gehörenden Hafenstädte Kolsum, Akaba und Berenice am Eingange des Roten Meeres zu bringen.

Um diese Zeit gab es drei große Karawanenstraßen von China nach dem Abendlande. Sie begannen in den Stromgebieten des heutigen Hoang-ho und des Jang-tse-kiang und passierten die Wüste Gobi. Von dieser aus führte die nördliche durch die Oase Chami, dann nordwärts längs des Tién-schan Gebirges durch die heutige Dsungarei am Balkasch See und an der Stadt Talas vorüber, dann dem Syr-darja-Flusse folgend, zum Aral See und dem Kaspischen Meere.

Die mittlere Straße führte südlich vom Tién-schan Gebirge durch das nördliche Ost-Turkestan durch die Städte Chami, Turfan, Karaschar, Kutscha und Aksu nach Kaschgar, von dort weiter über den Terekpass nach Ferghana und durch die Städte Samarkand, Bokhara und Merw nach Persien.

Die südliche Straße führte von der Wüste Gobi durch das südliche Ost-Turkestan und die darin gelegenen Städte Chotan und Jarkand, dann über die Hochebene von Pamir und durch Afghanistan nach dem Pandschab (Indien) über die Pässe von Bamian und Gazni nach Multan. Die auf diesem Wege zum Abendlande gehenden Waren wurden von Multan den Indus hinab nach Daybal und von dort mit den von Indien und Ceylon kommenden Gütern auf dem Seewege weiter befördert.

Während des 7. und 8. Jahrhunderts nach Chr. trieben die Araber bedeutenden Seehandel mit Indien und China, besonders mit Gewürzen und Spezereien, welche sie für den massenhaften Gebrauch der luxuriösen Höfe der Kalifen und der byzantinischen Kaiser lieferten. Die hauptsächlichsten Handelsemporien zwischen China und Arabien befanden sich damals auf der Halbinsel Malakka, wohin auch die Produkte von Java und anderen Sundainseln gebracht wurden. Später konzentrierte sich dieser Handel in der wahrscheinlich auf der Ostküste von Malakka gelegenen Stadt Kalah. Im 10. Jahrhundert nach Chr. bestand zwischen Kalah und der Stadt Siraf an der Ostküste des Persischen Meerbusens ein regelmäßiger von Arabern wie von Chinesen unterhaltener Handelsverkehr. Die Chinesen durchquerten von der Nordspitze der Insel Sumatra bis Ceylon den Golf von Bengalen.

Auch siedelten sich arabische Kaufleute auf der Malabarküste, auf Ceylon und in den indischen Küstenstädten an. Daybal an der Mündung des Indus war vom 8. bis 10. Jahrhundert nach Chr. der bedeutendste Handels- und Hafenort Indiens. Es war das hauptsächlichste Emporium für die Produkte des Indusgebietes und des Pandschab einerseits und Mesopotamiens, Persiens und Arabiens andererseits. Für die Erzeugnisse der nördlichen Länder Indiens war Multan am Dschelamstrome im Pandschab der erste größere Sammelplatz, überdem ein von den Hindus verehrter und vielbesuchter Wallfahrtsort.

Ferner wurden vom 8. Jahrhundert an Suhar und Maskat am Eingange zum Persischen Meerbusen, neben Daybal, bedeutende Konkurrenzhäfen für den indischen und chinesischen Handel mit den Abendländern, während Aden am Eingange zum Roten Meere der wichtigste Hafen- und Handelsort für die Waren von Yemen, Hedschas, Äthiopien und Ägypten wurde.

Außerdem führten Karawanenwege von Indien nach Persien durch Seïstan, und ein anderer über Gazni und Kabul nach Afghanistan.

Um den um die Mitte des 14. Jahrhunderts vor Chr. von den ägyptischen Pharaonen Sethos I. und Ramses II. schon einmal hergestellten Seeweg vom Roten zum Mittelländischen Meere wiederzugewinnen, versuchte der Pharao Necho gegen Ende des 7. Jahrhunderts vor Chr. einen neuen Kanal von Bubastis am Nil nach Patumos am arabischen Meerbusen zu bauen; er wurde aber erst um das Jahr 500 vor Chr. von Darius Hystaspis vollendet und von den Ptolomäern erweitert und verbessert, war aber noch vor Anfang der christlichen Zeitrechnung wieder versandet. Unter dem Kalifen Omar wurde der Kanal im 7. Jahrhundert nach Chr. von Kairo aus zum Roten Meere nochmals hergestellt, bestand dann aber kaum ein Jahrhundert.

Sonst aber gab es vom 7. bis zum 12. Jahrhundert nach Chr. mehrere Landwege über die heutige Enge von Suez. Der erste folgte der Richtung des alten versandeten Kanals vom Roten Meere nach Kairo, von wo aus die Güter auf dem Nil und auf Seewegen weiter gingen. War ein Passieren der Waren durch Alexandrien nicht erforderlich, so wurde die kürzere Route über den Isthmus von Kolsum nach Pelusium (Faramiah) vorgezogen. Damascus und Jerusalem waren damals bedeutende Handelsplätze, in denen auch ein Austausch der morgenländischen Waren mit den dorthin kommenden Kaufleuten von Mekka einerseits und von Tripolis, Beirut, Tyrus und Akkon andererseits stattfand.

Syrien und Ägypten waren vom 7. bis zum 12. Jahrhundert nach Chr. Ausgangspunkte für einen regen Seeverkehr längs der nordafrikanischen Küste bis nach Marokko und Spanien; besonders bedeutend wurde dieser Handel für Gewürze und Spezereien, obwohl er eine Zeit lang durch religiöse Gebote der Mohamedaner gegen den Verkehr mit christlichen Völkern beschränkt wurde. Ebenso blühte er bald bei den Griechen, die Gewürze und Spezereien, darunter wohl auch schon Rosenwasser und aromatisierte fette Öle von Antiochien, Alexandrien und Trapezunt nach Konstantinopel, Thessalonich und Cherson holten. Trapezunt war schon im 10. Jahrhundert nach Chr. ein

bedeutender Stapelplatz für die Drogen Indiens und Arabiens, sowie für die Wohlgerüche Persiens. Die Griechen bezogen aber nur den eigenen sehr bedeutenden Bedarf an diesen Luxusprodukten, ohne damit weiteren Handel mit anderen Völkern zu treiben.

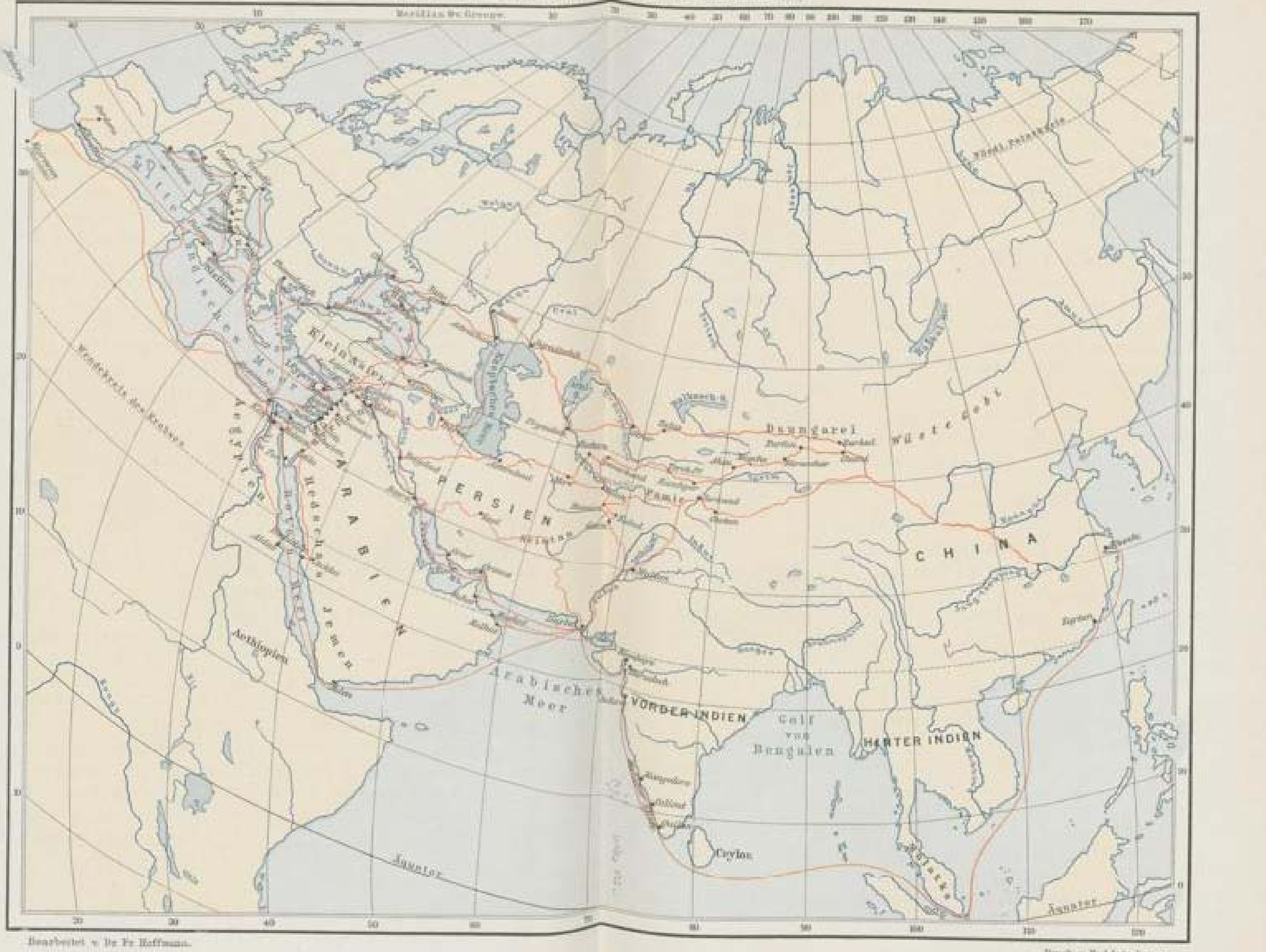
Vom 10. bis 15. Jahrhundert nach Chr. lag der Mittelmeerhandel größtenteils in den Händen italienischer Städte. Im 10. und 11. Jahrhundert waren Bari, Salerno, Neapel, Gaëta, und vor allem Amalfi, Pisa und Venedig die Hauptträger dieses Handels. Der zu hoher Blüte gelangte Levantehandel hatte vom 12. bis zum 15. Jahrhundert seinen Schwerpunkt in Venedig und Genua. In der Levante selbst war vom 12. bis 13. Jahrhundert während der Kreuzzüge Akkon an der Küste von Palästina der bedeutendste Handelsplatz. Als auch diese Stadt als letzter Besitz der Christen im Jahre 1291 in die Hände der Mohammedaner fiel, wurden Famagusta auf Cypern, für längere Zeit auch Lajazzo an der Meeresbucht von Alexandrette, bis zum 15. Jahrhundert die Haupthandelsplätze in der Levante. Die letztere Hafenstadt war ein Knotenpunkt des Verkehrs der abendländischen und der aus Asien kommenden Kaufleute.

Bagdad und Basra am Euphrat, bis dahin die Hauptstapelplätze für den Transithandel, verloren gegen Ende des 13. Jahrhunderts ihre mehrere Jahrhunderte währende kommerzielle Bedeutung an die neu emporsteigende Hauptstadt Persiens, Tebriz, in der Nähe des Kaspischen Meeres. Als Ägypten im 13. und 14. Jahrhundert die feinen indischen Gewürze und Spezereien hoch besteuerte, wurde ihr Überlandtransport mehr und mehr durch Persien über Bagdad oder Tebriz nach Lajazzo und Trapezunt abgelenkt.

Im Persischen Meerbusen wurde während des 14. Jahrhunderts nach Chr. die Inselstadt Ormuz ein Emporium der von Indien und Ceylon nach dem Abendlande gehenden Waren und behauptete diese Stellung bis zur Eroberung durch die Portugiesen im Anfange des 16. Jahrhunderts. Die wichtigeren Häfen längs der Westküste Indiens waren damals Mangalore, Calicut und Quilon. Zu diesen gelangten aus dem Hinterlande Ingwer, Zimt, Cardamom, Pfeffer, Nelken, Muskatnüsse, Sandelholz, Aloeholz, Indigo etc. in großer Menge, sowie von chinesischen Häfen und den Inseln der Indischen Meere reiche Zufuhren an diesen und ähnlichen Drogen.

DIE HANDELSSTRASSEN IM MITTELALTER.

(Der Gewürz- u. Spezereihandel im Altertume u. im Mittelalter.)



Bearbeitet v. Dr. Fr. Hoffmann.

Druck v. Rud. Loës, Leipzig.

Am Ende des 13. und am Anfange des 14. Jahrhunderts nach Chr. wurde der direkte Verkehr, und zwar mehr zu Lande als zu Wasser, zwischen Europa und China sehr rege. Die Karawanenstraßen durch das mittlere Asien waren unter dem Schutze der Mongolen im allgemeinen sicher, und es war den Europäern auch der größere Teil des chinesischen Reiches zugänglich. In diese Zeit fällt auch der Aufenthalt des ersten europäischen Weltreisenden Marco Polo in China, Indien und den Inseln des Indischen Ozeans.

Nach der Mitte des 14. Jahrhunderts verminderte sich durch Unruhen und Eroberungszüge in Zentralasien der Überlandverkehr mit China. Tebriz blieb aber noch bis zur Auffindung des Seeweges um Afrika zu Ende des 15. Jahrhunderts für den Transithandel ein bedeutender Verkehrsort. Die Eroberung Konstantinopels durch die Türken im Jahre 1453 ermöglichte es ihnen den Handel der Italiener über Trapezunt und die Krim zu unterbrechen und bald völlig abzuschneiden. Auch Cypern verlor um jene Zeit die frühere Bedeutung für den Levantehandel.

Dagegen hob sich der Handel Ägyptens am Ende des 14. und im Laufe des 15. Jahrhunderts nochmals bedeutend. Anstatt Aden wurde Dschidda, der Hafen Mekkas, der hauptsächlichste Knotenpunkt des Handels aus den indischen Meeren mit dem Abendlande. Von hier aus wurden schwere Waren zu Wasser, leichtere durch Pilgerkarawanen bis Tor auf der Sinaihalbinsel befördert. Ein Teil dieses Handels wurde wegen der hohen Besteuerung durch die Ägypter zeitweilig nach Syrien abgelenkt. Dieser Verkehr entwickelte sich durch die Einnahme von Lajazzo durch die Türken im Jahre 1347, sowie durch die Eroberung der Krim im 15. Jahrhundert noch für kurze Zeit weiter.

So erfuhren im Laufe mehrerer Jahrtausende der Handelsverkehr der Völker Asiens und später auch Afrikas und Europas und ihre im Laufe langer Zeiträume entstandene Verkehrsstraßen manchen Wandel. Als endlich mit der Umschiffung Afrikas durch die Portugiesen im Jahre 1498 nach Chr., durch die Eroberung von Ormuz, dem Schlüssel zum Persischen Meerbusen, und durch ihren ausgedehnten Seeverkehr die herkömmlichen Handelswege nach dem Abendlande größtenteils auf neue Bahnen übergingen, verminderte sich nach und nach der alte

Karawanentransport. Die einstigen wohlgepflegten Heerstraßen verfielen im Laufe späterer Jahrhunderte, die Schiffe der Meere ersetzten die herkömmlichen „Schiffe der Wüste", die Kamele der Karawanenzüge.

Vom 16. Jahrhundert an wurde das Meer die bevorzugte Heerstraße des Weltverkehrs. Damit verlor auch der für viele Jahrhunderte blühende und die Handelsmetropolen Italiens und anderer Mittelmeerländer bereichernde Levantehandel an Bedeutung.

Zahlreiche Trümmer prachtvoller Bauwerke von einstmals mächtigen Städten und Handelsplätzen, und die von dem Sande der Jahrhunderte bedeckten Spuren ehemaliger Heerstraßen und Karawansereien auf den weiten Höhen- und Steppenländern des westlichen Asiens und der arabischen Halbinsel bekunden der Nachwelt die einstmalige Größe und Handelsblüte der meistens nur noch dem Namen nach in der Geschichte fortlebenden Völker.

Die dem Welthandel als erste Grundlage dienenden Gewürze und Spezereien der Länder des südlichen Asiens und der Inselreiche der indischen Meere aber haben ihren Wert über allem Wandel der Menschengeschichte unvermindert forterhalten. Derselbe würzige Zimt, die Nelken, Muskatnüsse und Cardamom, der Pfeffer und Ingwer und andere von alters her gebrauchte und hochgeschätzte Gewürze, Weihrauch und Myrrhe, Benzoe und ähnliches Räucherwerk, Campher, Sandel- und Aloeholz und andere in immer größerer Anzahl in Gebrauch gelangte wohlriechende Pflanzenstoffe gedeihen nach Jahrtausenden in den sonnigen Ländern und Inseln des Morgenlandes noch heute in urwüchsiger Fülle.

Sie werden aber nicht mehr in langen Karawanenzügen über die asiatischen Hochländer und Steppen dem Abendlande zugeführt, sondern durch die schmucken Segler und eilenden Dampfer der Weltmeere, und durch die Güterwagen auf den die Kontinente umspannenden Stahlschienen in alle Länder getragen, um in ursprünglichem Zustande, oder in konzentrierter, durch die Riesendestillierapparate der modernen chemischen Industrie geläuterter Form, in der Hütte wie im Palast, den Menschen nutzbar zu sein.

2. Allgemeine Geschichte der ätherischen Öle.

Wie sich jeder Zweig auf dem weiten Gebiete naturwissenschaftlicher Forschung im Laufe der Zeit von dem Stamme des gemeinsamen Ursprunges gesondert hat, so ist das auch bei den in diesem Buche behandelten Pflanzenprodukten der Fall. Ist die rechte Kenntnis und Verwertung der in neuerer Zeit als ätherische Öle bezeichneten Pflanzenstoffe auch erst in späteren Zeitaltern gewonnen worden, so ist deren Bedeutung wohl schon der Wahrnehmung der ältesten Völker nicht entgangen. Gewiß zogen nicht nur die Anmut und Farbenpracht der Blüten, sondern auch die Mannigfaltigkeit der Wohlgerüche der im südlichen Asien in reicher Fülle prangenden Vegetation die Wißbegierde nicht weniger an, als die Benutzung der Pflanzen für die Zwecke der Ernährung oder der Bekleidung. Und gerade die dem Geruchs- und Geschmackssinne auffallenden würzigen Pflanzen und Pflanzengebilde dürften schon frühzeitig als besonders wertvolle Stoffe die Aufmerksamkeit der Menschen in besonderem Maße auf sich gezogen und zu ihrer Verwertung, Gewinnung und Bearbeitung für längere Aufbewahrung angeregt haben.

Zwar berichten die ältesten Urkunden der Geschichte über die Anfänge menschlicher Gewerbtätigkeit nur von den Herstellungsweisen der für die Jagd, für die Bebauung des Ackerbodens und für die Sammlung und Zubereitung der Nähr- und Nutzstoffe erforderlichen Gerätschaften, indessen dürften die Erfordernisse der Selbsterhaltung, sowie auch des Wohlbefindens,

die Findigkeit der Menschen schon früh auf die Nutzbarmachung des Feuers für die Zubereitung von Nahrungsmitteln und die Gewinnung von Naturprodukten hingeleitet haben. Es mag langer Zeiträume bedurft haben, bis das Feuer für die Dauerbarmachung von weniger haltbaren Nähr- und Nutzstoffen, oder für die Scheidung des Angenehmen vom Widerlichen zur Anwendung kam, und bis es gelang, von dem nach der Mosaischen Urkunde schon seit der Sintflut bekannten edlen Weine den belebenden „Weingeist", sowie von den Gewürzen und Balsamen das „subtile Prinzip", das Aroma, auszutreiben und zu sondern. Das aber bekunden schon die ältesten Dokumente der Geschichte, daß die Gewürze zu den frühesten Tausch- und Handelsartikeln des Altertums gehörten, und daß sie als den Göttern angenehme Naturprodukte zu Weihopfern im religiösen Kultus und zur Einbalsamierung der Toten gebraucht wurden.

Gerade dieser Gebrauch der Gewürze und aromatischen Pflanzengebilde durch die im Altertum als Förderer und Träger der Naturkenntnis hervorragenden Klasse der Priester legt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß deren Können und Wissen schon frühzeitig auch auf die Gewinnung und Zubereitung der zum Opferdienste und zur Einbalsamierung benutzten Spezereien gerichtet war. Ob dafür, und für die Darstellung der aromatischen Prinzipien, also unserer jetzigen ätherischen Öle aus den Pflanzen, Anfänge schon vor der Zeit der Hindus und der Ägypter gemacht worden sind, läßt sich aus den ältesten Urkunden nicht erkennen; selbst die Bibel enthält bei ihrer sonstigen großen Reichhaltigkeit hinsichtlich der Gebräuche des jüdischen Volkes keine anderen Angaben als die, welche eine Kenntnis und den Gebrauch der Gewürze und Spezereien der verschiedenen Länder bekunden. Die frühe Gewinnung und Verarbeitung der gewöhnlichsten Metalle läßt aber auf eine ebenso frühe und mannigfache Benutzung von Feuerherden und Kochgerätschaften schließen, welche wohl auch allmählich zu primitiven Versuchen für die Gewinnung des Weingeistes vom Weine, des „Geistes" von gegorenem Honig und Fruchtsäften, der aromatischen Prinzipien von Gewürzen, Balsamen und Harzen und damit zu den ersten Stadien der Destillierkunst geführt haben dürften.

In der Geschichte werden die Anfänge der kulturellen Entwicklung in die von einem milden Klima und einer üppigen, an

würzigen Produkten reichen Pflanzenwelt begünstigten Bergländer des mittleren und südlichen Asiens gelegt. Unser Wissen über die ersten in diesen Ländern erstandenen Völker beruht auf sagenhaften Überlieferungen. Über ihre gewerblichen und technischen Leistungen ist der Nachwelt wenig sichere Kunde verblieben.

Der Zeit nach sind wahrscheinlich die Chinesen und die Arier die ältesten Völkerstämme. Durch eine sehr frühzeitige und verhältnismäßig hohe gewerbliche und kulturelle Entwicklung, sowie durch hinterlassene Kunstwerke und Schriftstücke, haben aber die Ägypter zuerst klare und feste Gestalt unter den frühesten Völkern des Altertums gewonnen und stehen dadurch im allgemeinen an den Portalen der Geschichte.

Wohl haben die Chinesen und Inder auf gewerblichen und vielleicht auch auf naturwissenschaftlichen Gebieten bedeutende Fertigkeiten erlangt, sie haben aber durch ihren Abschluß gegen die Außenwelt und durch die Geheimhaltung des eigenen Wissens und Könnens einen wenig nachhaltigen Einfluß auf andere Völker ausgeübt. Die ältesten Zeugnisse über naturkundige Fertigkeiten sind die in der Sanskritliteratur der Inder überkommenen Schriften der *Ayur-Vedas* (Buch der Lebenskunde) des Charaka und Susruta.[1]) Über das Alter dieser Dokumente fehlen, wie bei so vielen Schriften des frühen Altertums, sichere Anhaltspunkte. Möglich, daß sie erst in späterer Zeit nach Überlieferungen niedergeschrieben worden sind;[2]) aus ihnen ist indessen die Annahme zulässig, daß den Indern die Gärung, primitive Destillationsgeräte und damit gewonnene Destillate

[1]) Susrutas *Ayur-vedas, id est medicinae systema a venerabili D'hanvantare demonstratum a* Susruta *discipulo compositum. Nunc primum ex Sanscrita in Latinum sermonem vertit, introductionem, annotationes et rerum indicem adjecit* Dr. Fr. Hessler, Erlangae 1844.

The Susruta, *or System of medicine, taught by Dhanvantari and composed by his disciple* Susruta. Published by Sri Madhusudana-Gupta, Prof. of medicine at the Sanscrit College at Calcutta. Calcutta 1835. 2 Vol.

[2]) Lassen, Indische Altertumskunde. 1. Aufl., Band 2, 551.

J. F. Royle, *An essay on the antiquity of Hindoo medicine.* London 1837. Deutsche Ausgabe von Wallach und Heusinger, Das Altertum der indischen Medizin. Kassel 1839. S. 45.

Allan Webb, *The historical relations of ancient Hindoo with Greek medicine.* Calcutta 1850. p. 45.

Zeitschrift der Deutsch. Morgenländ. Gesellsch. **30** (1876), 617 und **31** (1877), 647.

bekannt waren. Als destillierte Öle sind in dem Werke Rosenöl, Schönus(Andropogon)öl und Calmusöl erwähnt.[1])

Aus den Dokumenten der alten Perser ergibt sich, daß auch diesen die Destillation und Destillationsgeräte bekannt waren.[2])

Das Volk, über dessen Pflege von Gewerben, Künsten und Wissenschaften wir die früheste sichere Auskunft besitzen, sind die Ägypter, deren Geschichte nahezu bis auf 4000 Jahre vor der christlichen Zeitrechnung zurückgeht. In dieser langen Kulturentwicklung gelangten Gewerbe, Künste und ein bis nach Indien, Babylonien, Syrien, Äthiopien und anderen Ländern gehender Handel wohl erst allmählich auf die noch von der Nachwelt bewunderte Höhe. Die Ägypter waren wohl vertraut mit der Gewinnung und Bearbeitung der Metalle, der Herstellung und Benutzung von Feuerherden und Destillierapparaten, der Destillation des Weines und des Cedernharzes.[3]) Sie kannten die Bereitung der Soda, des Alauns, des Essigs,[4]) der Seife, des Leders, und waren wohlbewandert in der Herstellung und dem Gebrauche von Farben und in der Glasindustrie. Die Ägypter benutzten das Cedern(Terpentin)öl,[5]) das Kolophonium,[6]) und gewannen pflanzliche Aromata, vielleicht schon als destillierte Öle.

Die Denkmäler der Baukunst, die in den Pyramiden gefundenen Mumien, die gewerblichen Kunstwerke bekunden die Kultur der Ägypter noch mehr, als die wenigen verbliebenen, der ältesten Zeit ihrer Geschichte angehörenden schriftlichen Ur-

---

[1]) Susruta's *Ayur-vedas.* Editio Hessler. Erlangae 1844. p. 111 u. 130.

[2]) Gebri *de alchemia libri tres.* Argentorati arte et impensa. Io. Grieningeri anno 1529.

Chr. G. Schmieder, Geschichte der Alchemie. Halle 1832. S. 34.

[3]) Aetii medici graeci *ex veteribus medicinae tetrabiblos.* Editio Aldina. Veneti 1547. fol. 10.

[4]) 4. Buch Mose, Kap. 6, 3.

[5]) Herodoti *historiae* II. 85.

Pedanii Dioscoridis Anazarbei, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Lipsiae 1829. Lib. 1 cap. 34, 39, 80, 95, 97.

Plinii Secundi, *Naturalis historiae libri 37.* Liber 15 cap. 6 u. 7, und liber 16 cap. 22.

Scribonii Largi, *Compositiones medicamentorum.* Editio Schneider. p. 323.

Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Editio Wimmer. Parisii 1866. Liber 9 cap. 3.

[6]) Pedanii Dioscoridis Anazarbei, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Lipsiae 1829. Vol. 1 p. 660 und Vol 2 p. 639.

kunden. Auch im Schiffbau und im Handelsverkehr mit benachbarten Ländern haben die Ägypter schon Bedeutendes geleistet.

Wie die Schriften der Ägypter meistens verloren gegangen sind, so sind auch die von ihnen wohl entwickelten Gewerbe und Kunstfertigkeiten der Nachwelt zum Teil abhanden gekommen und erst in späteren Zeitaltern von neuem wieder erworben worden. Wie weit die Naturerkenntnis der Ägypter mit ihrem technischen und gewerblichen Können im Einklang stand, läßt sich aus der literarischen Hinterlassenschaft weit weniger ermitteln, als dies für ihre astronomischen und mathematischen Kenntnisse und für die auf den Gebieten des Landbaues, der Architektur und kunstgewerblicher Leistungen möglich ist. Es ist indessen nicht außer Acht zu lassen, daß für die im Altertum vorhandene Gewerbe- und Kunstfertigkeit, selbst auf den Gebieten der Metalle, des Glases, der Färberei etc., der Besitz wirklicher theoretischer Kenntnisse keine unerläßliche Voraussetzung war. Haben sich die Hindus, die Ägypter, die Assyrer, die Babylonier und die Phönizier im Laufe der Jahrhunderte diese auch nur mangelhaft angeeignet, so haben sie, wie die alten Chinesen, auf allen praktischen Gebieten, bei guter Naturbeobachtung, Bedeutendes geleistet. Die Ägypter vor allen waren während und auch noch nach ihrer Blütezeit die Lehrer anderer Völker, und gleich einem letzten Abendrot leuchteten die letzten Bildungsstätten Ägyptens noch lange in das klassische Zeitalter der Hellenen und der Römer hinaus.

Die naturwissenschaftlichen Kenntnisse und die technischen und künstlerischen Leistungen der Hebräer und der Griechen, und mittelbar auch noch der Römer, wurzelten in ägyptischer Kultur und entsprangen ägyptischen Quellen. Allein die Griechen waren, wie die Juden, in ihrer Naturauffassung weniger für praktische Ziele als für das Ideale veranlagt, sie experimentierten nicht und waren nicht auf die gewerbliche Ausnutzung der erworbenen Naturerkenntnis bedacht. Die hellenischen Naturphilosophen und Schriftsteller sammelten, ordneten und bewahrten das überkommene Wissen, ohne es der praktischen Verwertung zuzuführen oder in der Richtung Neues hinzuzufügen.

Die Griechen waren aber mit den von den Ägyptern überkommenen Künsten wohl bekannt, sie kannten die Gewinnung

und Bearbeitung der Metalle, die Glasbereitung und andere gewerbliche Betriebe, trieben indessen meistens Tauschhandel mit Naturprodukten. Die aus dem Orient bezogenen Gewürze waren auch bei ihnen für Räucherungen, für kosmetische und sanitäre Zwecke geschätzt, ob aber die von den Ägyptern und Persern wohl schon in primitiver Weise betriebene Destillation auch den Griechen bekannt oder von ihnen ausgeführt wurde, ist aus der Literatur nicht ersichtlich. Es ist dies indessen nicht unwahrscheinlich, da die Arzneikunst und Schönheitspflege bei den Griechen kaum weniger in Ansehen stand als bei den Ägyptern. Bei der Neigung der späteren Griechen für Wohlgerüche und zum Luxus in Kleidung und Nahrung waren Spezereien bei ihnen viel in Gebrauch. Die gepriesenen Düfte des Morgenlandes, vor allen des Sandelholzes (ξύλα ἰνδικά), durften bei Festgelagen nicht fehlen. Die Griechen bezogen daher durch Tauschhandel die Aromata ihrer Zeit, überließen indessen in späterer Zeit deren Herbeischaffung und den Seehandel anderen Völkern.

Als sich die hellenische Kultur westwärts ausbreitete und die Grundlage der römischen wurde, da gingen nicht nur das naturwissenschaftliche Vermächtnis des Morgenlandes, sondern auch griechischer Geist und griechische Methode in der Naturanschauung auf das emporstrebende Abendland über. Die Römer erweiterten auf ihren Eroberungszügen die Kenntnis der Naturprodukte des Orients; diese gelangten auf den herkömmlichen Handelsstraßen und schließlich durch Schiffsverkehr nach dem glanzvollen Rom. Die feinsten Gewürze des Orients fanden ihren Weg nicht nur in die Küchen, sondern auch als wohlriechende, der Sinneslust dienende Salben, Balsame, Räucherwerke und Parfüme in die Luxusstätten der römischen Aristokratie. Ob dafür nur aromatisierte Fette, und nicht auch einige nach ägyptischen und persischen Traditionen destillierte Öle Verwendung gefunden haben, ist aus der Literatur der Römer nicht mit Sicherheit zu erkennen. Wohl aber ist anzunehmen, daß sie nicht nur in der Kochkunst, sondern auch in den Künsten der Bereitung feiner Toilettepräparate, aromatischer Salben und Öle Bedeutendes geleistet haben. Wie gut und umfassend um jene Zeit die Naturkunde und auch die Drogenkunde gepflegt wurden, geht unter den verbliebenen Schriften der Römerzeit

vor allen aus denen des Dioscorides,[1]) des Plinius[2]) und des Claudius Galenus[3]) hervor.

Wohl hatten die Römer treffliche Beobachter der Naturdinge und gleich gute Kompilatoren des Wissens der eigenen Zeit und der Vorzeit, im allgemeinen aber kamen sie wenig über die äußere Erkenntnis der Dinge und über das überlieferte Wissen hinaus und haben an der praktischen Ausgestaltung und Bereicherung der Naturwissenschaften, der Arzneikunde und der Destillierkunst nur geringen Anteil gehabt.

Als dann nach dem Niedergange der hellenischen und römischen Kultur eine Jahrhunderte lange Winterstarre in dem Kulturleben der Menschheit eintrat, da dürften auch viele der früheren Errungenschaften auf gewerblichen und Kunstgebieten mehr oder weniger abhanden gekommen sein. Auf der Grenzscheide des Altertums und des Mittelalters trat eine neue Kulturepoche der Menschheit in die Welt. Sonderbarerweise wurden zuerst die Mohammedaner die Vorboten einer neuen Zivilisation, obwohl sie in dem Glauben, daß der Koran die ganze menschliche Weisheit umfasse, die überlieferten Kunst- und Literaturschätze mit Feuer und Schwert zerstört haben sollen. Das

---

[1]) Pedanius Dioscorides war für die Drogenkunde der erste bedeutendere Schriftsteller des christlichen Zeitalters. Zu Anfang des ersten Jahrhunderts in Anazarbus im südöstlichen Teile Kleinasiens geboren, bereiste er als Arzt mit den römischen Heeren verschiedene Länder. Die in der zweiten Hälfte des Jahrhunderts von ihm verfaßte Arzneimittellehre ist das gründlichste derartige Werk des Altertums und galt bis weit in das Mittelalter als maßgebende Autorität, welche in Vorlesungen auf den Universitäten bis zur Zeit Luthers noch kommentiert wurde, wie das in Wort und Schrift noch von Melanchthon und Valerius Cordus um die Mitte des 16. Jahrhunderts an der Universität zu Wittenberg geschah.

Von den von Dioscorides in der zweiten Hälfte des ersten Jahrhunderts verfaßten Schriften sind vor allen von Wert die fünf Bücher *„De materia medica"* und die als 6. und 7. Buch jenen hinzugefügte *„Alexipharmaca et theriaca"* (Mittel gegen Pflanzen- und Tiergifte). Diese und andere, mehr apokryphe Schriften sind im Laufe der Jahre vielmals und in vielen Sprachen herausgegeben und erläutert worden. Einige der ältesten Ausgaben sind ein in der Bibliothek in Leyden befindliches Manuskript in arabischer Sprache, etwa um das Jahr 940 nach Chr. verfaßt, eine sehr seltene griechische Ausgabe, gedruckt *apud* Aldum Manutium, Veneti 1499, und eine lateinische von J. Allemannum de Medemblich, gedruckt in Colle 1503. Einige der besseren Übersetzungen und Kommentare sind:

Pedanii Dioscoridis Anazarbensis: *de materia medica libri quinque.* Jano Coronario medico physico interprete. Basiliae 1529.

Valerii Cordi Simesusii *Annotationes in* Pedanii Dioscoridis Anazarbei

arabische Volk hat zu der späteren sogenannten arabischen Kulturperiode nur wenig beigetragen. Diese hatte ihre Wurzeln in der ägyptischen Schule von Alexandrien, von der die griechische Geistesbildung durch die Vermittlung der Syrer und Perser, sowie durch die der kleinasiatischen Griechen zu dem späteren Völkerkonglomerate der Mohammedaner gelangte. Dieses umfaßte fast alle von ihnen während des 8. und 9. Jahrhunderts unterworfenen Völker von den „Säulen des Herkules" im Westen bis zu dem „Meere der Finsternis" im Osten, wie die Araber Gibraltar und den Indischen Ozean nannten. Sie verstanden es, die unterjochten Völker dem Islam zuzuwenden, und da der Koran nicht nur das religiöse, sondern auch das bürgerliche Gesetzbuch war, so gelangten mit ihm auch die arabische Sprache und Schriftweise von Land zu Land. Sie

---

de materia medica libros quinque, longe aliae quam antea sunt haec sunt emulgatae. Ejusdem historia stirpium libri quatuor, et de artificiosis extractionibus liber etc. Translatio Ruellii. Francofurtum ad Moenum 1549. Editio Gessnerii 1561.

Pedanii Dioscoridis Anazarbei *de medicinale materia medica libri sex*, Joanno Ruellio *Suessionensi interprete. Accesserunt priori editioni* Valerii Cordi Simesusii *Annotationes doctissimi* in Dioscoridis *de medica materia libros* Euricii Cordi *judicium de herbis et simplicibus medicinae; ac eorum quae apud medicos controverruntur explicatio.* Francofurti 1543.

Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia. Commentarii in sex libros* Pedacei Dioscoridis *de materia medica.* Veneti 1554.

Πεδακίου Διοσκορίδου Ἀναζαρβέως περὶ ὕλης ἰατρικῆς βιβλία oder Pedacei Dioscoridis Anazarbei *opera quae extant omnia. Ex nova interpretatione.* Jani-Antonii Saraceni, Lugduni Medici, Francofurti 1578 und 1598.

Eine lateinische Übersetzung der *libri de materia medica* des Dioscorides war schon im Jahre 1478 und eine griechische Ausgabe um nahezu dieselbe Zeit in Köln erschienen.

Eine neuere auch für diese Arbeit benutzte Ausgabe der Materia medica des Dioscorides ist die in der Kühnschen Sammlung: *Medicorum graecorum Opera quae extant* erschienene Bearbeitung von Prof. Curtius Sprengel. Leipzig 1829. Band 25; in zwei Teilen. Der erste Teil enthält: „*De Materia medica libri quinque*", der zweite Teil: „*Liber de venenis eorumque precautione et medicamentione*" (p. 1—338) und „*Commentarius* in Dioscoridem" (p. 340—675).

[2]) Plinii Secundi *Naturalis Historiae libri* 37. Recognovit atque indicibus instruxit Ludovicus Janus. Lipsiae 1859.

Die Mehrzahl der in dieser Schrift gemachten Zitate bezieht sich auf die Ausgabe von Littré. 2 Bände. Paris 1877.

[3]) Claudii Galeni *Opera omnia.* Editio Kühn in 20 Bänden. Lipsiae 1821—1833. Darunter besonders: *De simplicium medicamentorum temperaturis et facultatibus libri* XI.

wurde die gemeinsame Sprache der Bekenner des Islam und zum Teil auch die Schriftsprache der damaligen gebildeten Welt, ähnlich wie es später die lateinische Sprache für das christliche Mittelalter wurde.

Durchdrungen von den Vorstellungen der griechischen Gelehrten der alexandrinischen Schule erlebte das Studium der Naturwissenschaften bei den Arabern vom 9. Jahrhundert an eine Wiedergeburt. Mathematik, Astronomie, Alchemie und Medizin fanden rüstigen Weiterbau und bei dem Hange des Mohamedanismus zum Wunderglauben reiften mit den Fortschritten in den Naturwissenschaften die Alchemie und Magie oder Nekromantie, in enger Beziehung zur vermeintlichen Metallverwandlung und zur Arzneikunst, jenen wunderlichen, die gesamte Menschheit Jahrhunderte lang durchdringenden mythischen Glauben an den Stein der Weisen und an eine Universalarznei, welche Elend und Krankheit aus der Welt bannen sollten.

Vor allen war es der einflußreichste und hervorragendste Gelehrte seiner Zeit Geber (Dschabir), der diesen Wunderglauben entwickelte und für viele Jahrhunderte festigte.[1]) Zur Zeit als Bagdad, Bassora und Damascus Hauptpunkte des damaligen Handels waren, gab es kein Volk, welches gewandter und produktiver in Gewerben und Künsten und auch in der Naturkunde war, als die Araber. Ihre Handelsbeziehungen erstreckten sich nahezu bis zu allen damals bekannten Ländern, und die Verbreitung, Benutzung und Kenntnis der Gewürze und Spezereien des Morgenlandes, sowie die Bereicherung der Heilmittelkunde fand durch sie große Förderung.

---

[1]) Gebri *„Summa perfectionis magisterii."* Ex bibliotheca vaticana exemplari. Gedani 1682. Lib. IV. p. 156—178. — Alchemiae Gebri Arabis libri excud. Joh. Petrius, Nuerembergensis. Bernae 1545. Lib. 2 cap. 12. — Torbert Bergmann *„De primordiis chemiae."* Upsala 1779. § 3D und § 4C. Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787.

Neben den ursprünglich in arabischer Sprache geschriebenen Schriften Gebers sind in der Folgezeit unter diesem berühmten Namen weitere und vermutlich erst später in griechischer und lateinischer Sprache verfaßte Werke als von Geber herstammend bis zur Neuzeit angenommen worden. M. Berthelot hat indessen (*Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du moyen-âge* Paris 1889, und *Revue des deux mondes*, 15. September und 1. Oktober 1893) den apokryphen Charakter dieser Schriften, darunter auch der *„Summa perfectionis magisterii"* (nachweislich nicht vor der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben) nachgewiesen.

Bei der geschickten Verwertung und dem regen Weiterbau des überkommenen Wissens haben die Araber mit der hermetischen Kunst auch die Destillierkunst eifrig betrieben und wesentlich gefördert.[1])

Schon die im 4. Jahrhundert nach Chr. lebenden alexandrinischen Gelehrten Synesios von Ptolomais[2]) und Zosimos von Panopolis[3]) haben die Destilliergeräte und Destillierweisen der Ägypter anschaulich beschrieben, und der zu Anfang des 6. Jahrhunderts nach Chr. in Konstantinopel lebende Arzt und Schriftsteller Aëtius von Amida beschrieb die Bereitung empyreumatischer Öle durch absteigende Destillation *(Destillatio per descensum).*[4]) Über diese und die *Destillatio per ascensum* oder aufsteigende Destillation wurde schon von Geber berichtet. Nach Portas Angabe in seiner um das Jahr 1567 verfaßten Schrift *„De destillatione"*,[5]) sowie auch nach den Angaben anderer Schriftsteller des 16. Jahrhunderts, haben die arabischen Ärzte und Laboranten zur besseren Abkühlung des Destillates das Kühlrohr *(Serpentina)* und für die Destillation des Weines eine Art fraktionierter Destillation eingeführt.[6])

---

[1]) Hermannus Conringius, *De hermetica Aegyptiorum vetere et Paracelsiorum nova medicina libri duo.* Helmstadt 1648. Lib. II, cap. 4.

Torbert Bergmann, *Historiae chemiae medium seu obscurum aevum.* Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787. Vol. 4.

Schmieders Geschichte der Alchemie. Halle 1832. S. 85 und folgende.

[2]) Synesii *Tractatus chymicus* ad Dioscoridem. In Fabricii *biblia graeca.* Tom. 8.

[3]) „Et quid plura moramur? Unus Zosimos Panopolites libro *περὶ ὀργάνων καὶ καμίνων* loculente ad oculos nobis sistit antiquorum illa vasa destillationibus accommodata; postquam enim jussisset candidatos artis id agere ut ipsis ad manus esset *βῖκος ὑέλινος σωλὴν ὀστράκινος λοπὰς καὶ ἄγγος στενόστομον,* mandassetque *ἐπὶ ἄκρα τῶν σωλήνων βίκους ὑέλου μεγάλους παχεῖς ἐπιθεῖναι, ἵνα μὴ ῥαγῶσιν ἀπὸ τῆς θέρμης τοῦ ὕδατος* tandem, ut clarius sese explicit, ipsas vasorum figuras appingit, quarum nonnullas licet rudiori manu exaratas *ex* bibliotheca regis christianissimi, et illa D. Marci Venetiis, libuit hic in gratiam curiosorum adjicere." (O. Borrichius *„Hermetis Aegyptiorum et chemicarum sapientia"* ab Hermanni Conringii *animadversionibus vindicata.* Hafniae 1674. pag. 156.)

Ausführliche Angaben über die Destillationsberichte des Zosimos finden sich auch in Höfers *Histoire de la chimie.* 2. Edit. 1866. Tom. 1. p. 261—270.

[4]) Aetius *„βιβλία ἰατρικὰ ἑκκαίδεκα"*, *Libri medicinales sedecim.* Editio Aldina 1533. fol. 10. — Siehe auch Anmerkung 4 S. 73.

[5]) Siehe S. 48 Note 2.

[6]) Siehe Abbildung S. 45.

Die Araber übertrugen das medizinische und alchemistische Wissen und den Mystizismus der hermetischen[1]) Künste ihrer Zeit auf das südwestliche Europa, sie waren die vornehmsten Begründer und Förderer der für Jahrhunderte geltenden Lehre der Transmutation der Metalle, der Erschließung einer „Quintessenz" aus den Gebilden der organischen Natur, des in unzähligen Experimenten gesuchten „*lapis philosophorum*". Durch diesen in die ärztliche und theosophische Welt des Mittelalters hineingetragenen Glaubenssatz und durch das damit herbeigeführte Forschen nach imaginären Phantomen legten die Araber den Grund für den auf empirischem Wege allmählich gewonnenen Erwerb praktischer chemischer Kenntnisse und zahlreicher Tatsachen und Produkte, die unerläßliche Bausteine für das spätere chemische Wissen wurden. Die Araber begründeten im Laufe des 9. und 10. Jahrhunderts als Pflanzstätten der Forschung und der Gelehrsamkeit die Hochschulen zu Cordova. Sevilla und Toledo, die von Wißbegierigen und Adepten aller Länder besucht wurden, um Medizin, Magie und Nekromantie zu studieren.

Die Arzneimittelkunde und damit auch die Destillierkunst der Araber erreichte ihre höchste Entwicklung und reichhaltigste Literatur vom 8. bis zum 11. Jahrhundert. Über die beträchtliche Anzahl der Schriftsteller, deren Werke mehr oder weniger vollständig der Nachwelt verblieben sind, besteht indessen hinsichtlich ihrer Lebenszeit und Schriften keine sichere Überlieferung; von den letzteren sind viele apokryph und die wirklichen Verfasser nicht mit Sicherheit bekannt. Die darüber bestehenden Angaben der betreffenden Geschichtsliteratur stehen vielfach in Widerspruch und nicht wenige Zeitangaben variieren um ein oder mehrere Jahrhunderte.

Die für die Geschichte der Destillation als urkundliche Quelle wichtigsten Schriften der arabischen Kulturepoche begannen mit denen Gebers um das 9. Jahrhundert nach Chr. Vom 12. Jahrhundert an wandten sich die arabischen Laboranten ganz der Metallveredelung, dem Suchen nach dem *lapis philosophorum* zu.

Während dieser etwa vierhundertjährigen Epoche der vorzugs-

[1]) Die Bezeichnung „spagyrische" Kunst (von σπάω und ἀγείρω) ist erst zur Zeit des Paracelsus in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts in Brauch gekommen.

weise der Arzneimittelkunde geltenden Naturforschung haben es die Araber in der Destillierkunst und der Herstellung destillierter Wässer, mancher destillierter Öle und des Alkohols offenbar zu einer beträchtlichen, später wieder abhanden gekommenen Fertigkeit gebracht. Diese Kenntnis der Destillation, der Destilliergeräte und der Destillate bekundet die erhaltene medizinische und alchemistische Literatur vielfach.

Seit der Zeit der Ägypter zeigt zuerst wieder Geber in den verbliebenen Fragmenten seiner Schriften, wie schon auf S. 24 erwähnt, eine für jene Zeit gute Kenntnis der Destillation, der trockenen sowohl wie der mit Wasser, und zwar aus Glasgeräten und solchen aus glasiertem Ton. Nächst Geber war wohl Mesue der Jüngere, dessen Lebenszeit zwischen dem 8. und 10. Jahrhundert nach Chr. angegeben wird, der früheste unter den bedeutenderen arzneikundigen arabischen Schriftstellern. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es mehrere Autoren dieses Namens gegeben hat, und daß auch andere ihre Schriften unter diesem berühmten Namen veröffentlicht haben, oder daß in späterer Zeit Verwechselungen der Namen und der Schriften stattgefunden haben.

Mesues bedeutendste und für viele Jahrhunderte als das maßgebende Arzneibuch geltende Schrift war das *Antidotarium* seu *Grabaddin medicamentorum compositorum* libri XII. In dem 12. Kapitel *„De oleis“*[1]) ist auch die Gewinnungsweise der Öle beschrieben. Die Mehrzahl waren aromatisierte mit fetten Ölen bereitete, nur Wacholderholz- und Erdpechöl wurden durch trockene Destillation dargestellt und diese genau beschrieben. Nach Bergmanns Angabe soll Mesue auch destilliertes Rosen- und Bernsteinöl gekannt haben.[2])

Für die Kenntnis und den Gebrauch destillierter Wässer und Öle in jenem Zeitalter liegen aber auch Angaben anderer ärztlicher Schriftsteller vor. So erwähnt Ibn Khaldun[3]) aus dem

[1]) Editio Veneti 1502. fol. 80.

[2]) „Mesue medicamentorum plurimorum inventione magnam famam et nomen evangelistae pharmacopolarum consecutus est; durantque hodie nunc in officinis nostris compositiones nonnullae, quae ille primus descripsit.“ — „Mesue aquam destillatam rosarum, oleum ex succino et lateribus tamquam veteribus nota memorat.“ (Torbert Bergmann, *Historiae chemiae medium seu obscurum aevum.* Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787. p. 7).

[3]) *Notices et extraits des manuscripts de la bibliothèque impériale* à Paris 1862. Tom. 19, p. 364.

9. Jahrhundert, daß das destillierte Rosenwasser im 8. und 9. Jahrhundert ein bedeutender Handelsartikel der Perser gewesen sei. Nonus Theophanes,[1]) im 10. Jahrhundert Arzt des Kaisers Michael VIII. in Konstantinopel, empfahl das Rosenwasser als Heilmittel, und der im 9. Jahrhundert lebende syrische Arzt Serapion (Janus Damascenus) und der etwa ein Jahrhundert später lebende Arzt des Kalifen Ebn Attafin von Marokko, Avenzoar,[2]) benutzten Rosenwasser als Augenheilmittel und Rosenölzucker für innerlichen Gebrauch. In dem aus dem 11. Jahrhundert herrührenden medizinischen Werke des arabischen Arztes Abn Dschafar Achmed, welches Synesius von Konstantinopel ins Griechische übersetzt hat, sind Rosenwasser, Rosenöl und Campher unter den gangbaren Arzneimitteln genannt.[3])

War Geber der erste bedeutendste der arabischen medizinischen Schriftsteller, welcher mit der Destillation bekannt war, so bekunden die Schriften des etwa drei Jahrhunderte später lebenden Abulcasis eine sehr genaue Kenntnis derselben, die zu der Annahme berechtigt, daß die Destillation von den Arabern eifrig betrieben wurde. Das von ihm verbliebene, unter dem Namen „*Liber servitoris*" bekannte Werk[4]) enthält eine so anschauliche und klare Beschreibung der Destillation, daß schon

---

[1]) Nonus Theophanes. Editio Bernardi. *Praefatio* ad Synesius: *de febribus*. Amstelodami 1749. Cap. 28, p. 112.

[2]) Liber Theizir Dahalmodana Vahaltadabir *prooemium* Averrhoi Cordubensis ab Jacobo Hebraeo. Anno 1281. Colliget Veneti 1553. Liber 7. fol. 1. Lib. 5. cap. 9. fol. 44.

[3]) Synesius *de febribus*. Editio Bernardi. Amstelodami 1749. p. 58 und 240.

[4]) Die Schriften der arabischen Ärzte und Laboranten jenes Zeitalters sind hauptsächlich noch in einer im Jahre 1502 in Venedig gedruckten Kollektiv-Ausgabe vorhanden, welche im Anschlusse an Mesues Hauptwerk und an das *Antidotarium* Nicolai Kommentare desselben und einige andere Schriften von Zeitgenossen enthält. Die Titel der einzelnen Werke dieses Folianten sind:

„Uni Joannis Mesue Liber de consolatione *medicinarum simplicium et correctione operationem earum* canones universales: *cum expositione preclarissimi medici magistri* Bondini de lentiis *feliciter incipiunt*". (fol. 2—31.)

„*Additiones* Petri Apponi medici clarissimi, et Francisci de Pedemontium." (fol. 31—90.)

Joannis Nazareni filii Mesuë *Grabaddin medicinarum particularium incipit*. (fol. 91—266.)

„*Antidotarium* Nicolai *cum expositionibus*, et *glossis clarissimi magistri* Platearii." (fol. 267—293.)

der schwedische Chemiker und Geschichtsschreiber der Chemie, Torbert Bergmann, diesen Bericht als einen der ersten und besten bezeichnete.[1])

Die Beschreibung der Destillation von Wasser, von Essigsäure und von Alkohol lautet im Auszuge aus Abulcasis Schrift[2]) folgendermaßen:

„Modus faciendi aquam rosatam. Operatio ejus est secundum quatuor modos . . . Sed modum operationis ejus, quae fit cum aqua et igne lignorum, ego monstrabo secundum formam, quam faciunt reges Abarach. Et hic est modus ejus. Facias berchile parvum in domo ampla, cujus fundus et latera sint ex plumbo, adeo discreta simul solidata, ut aqua non possit egredi ab eo: et facias tibi coopertorium ex vitro cum sagacitate, vel ex terra vitreata, et in eo forma secundum formam vasorum destillationis, vel secundum quantitatem magnitudinis berchilis, vel parvitatem ejus, secundum voluntatem tuam faciendi multam, vel paucam aquam rosatam. Deinde pone ollam magnam ex aere vel cachabum post parietem, juxta quam posuisti berchile secundum formam ollae balnei, et construe eam super furnum, et berchile sit constitutum super furnum, inferius ab olla, ita quod applicet de calore ignis berchilis ad ollam. Et facias caminam cum foraminibus, per quae possit fumus extra domum egredi, ita quod fumus totus e domo egrediatur, et non noceat aquae rosatae. Deinde imple ollam ex aqua, quae sit in puteo facto juxta ollam, sicut est puteus balnei, et accende ignem sub ea, quousque bulliat aqua bene. Deinde dimitte venire aquam per canale, quod fecisti per discretionem ad berchile, deinde pone aliam aquam frigidam in ollam ex puteo, sicut in olla balnei sit et constitue in berchile canale, per quod egrediatur aqua quando fuerit plenum, et sit exitus ejus extra domum, deinde

---

„*Expositio* Janis de Santo Amando *supra antidotarii* Nicolai *incipit feliciter.*" (fol. 294—330.)

„*Tractatus de synonymis quid pro quo.*" (fol. 331—334.)

„*Liber Servitoris seu libri* XXVIII Bulchasin Ben-aberazerin: *translatus* a Simone Januensi: *interprete* Abraamo Judeo Tortuosiensi." (fol. 334—345.)

„*Uni* Saladini *de esculo Servitati principis* Tarenti physici principalis *compendii aromatiorum opus feliciter incipit.*" (fol. 346—354.)

Quae omnia supradicta hic finem habent ad laudem dei. Veneti impressa anno Domini 1502, die 23 Junii.

Älteste Einzelausgaben dieser Werke datieren bis zum Jahre 1471, also bis zur frühesten Zeit der Einführung der Buchdruckerkunst zurück.

[1]) „Describuntur in hoc libro praeter alia, destillationis modus triplex, aquae, aceti et vini destillatio, alembici et cucurbitae quatuor generum, vitrei, fictiles vitro incrustati, plumbei et aenei commemorantur". — Torbert Bergmann „*Historiae chemiae medium seu obscurum aevum.*" Editio Hebenstreit. Lipsiae 1787.

[2]) *Liber Servitoris seu libri* XXVIII Bulchasin Ben-aberazerin: *translatus a* Simone Januensi: *interprete* Abraamo Judeo Tortuosiensi 1471. — Editio Veneti 1502. fol. 339b, 341b und 342.

pone cucurbitas sive ventres, et sunt vasa destillatoria in foraminibus berchilis; et stringe cum panno lini discrete, ita quod bene sedeant in foraminibus suis, et vapor aquae non egrediatur extra. Similiter, et capita eorum stringes cum panno lini . . . Et operatio ejus quae sit in terra nostra est servior et brevior, quam illa, quam dixi. Et est, quod accipias ollam ex aere sicut est illa tinctorum, et pone post parietem, et pone super eam coopertorium discrete factum, cum foraminibus in quibus ventres ponuntur, et pone in eo ventres cum sagacitate, et postea imple ollam aqua . . . . Operatio ejus sine aqua et cum igne carbonum est, quod facias furnum quadrum, aut rotundum, et habeat coopertorium superius, super quod stabunt ventres ex terra vitreata, ut possint sustinere ignem, et quando accendentur carbones, et incipiet aqua rosata destillare, claude os furni, et dimitte foramina aperta, per quae fumus egrediatur."

„Modus alius cui vult destillare paucam aquam. Accipe ollam ex aere, et imple eam aqua, et pone super lanem ignem, et pone super os ejus coopertorium perforatum foraminibus duobus vel tribus vel pluribus aut paucioribus ventribus, secundum quod poterit capere coopertorium ollae, et sint ventres ex vitro . . ."

„Modus albificandi acetum . . . Construe athanor simile illi, in quo destillatur aqua rosacea, at superpone ei vas destillatorium ex vitro, vel ex terra vitreata et imple tres partes ex aceto bono, et quarta pars vasis superius sit vacua, ne cum ebullierit acetum, effundatur extra; deinde operi vas cum vase aliquo superius, sicut novisti habente nasum, sicut sit in aqua rosacea; et fac ignem levem nan fortem, nam si esset fortis, non fieret acetum album tantae albedinis, et est necesse, ut acetum, quod distillatur, sit ex uvis albis, clarum, et acre, in fine acredinis, quia tunc distillatur album et purum."

„Secundum hanc disciplinam potest destillari vinum, quod vult ipsum destillare."

Das von den Arabern vom 8. bis 12. Jahrhundert nach Chr. von neuem und mit großem Geschick in Arbeit genommene Gebiet der Heil- und Arzneikunde und damit die besonders durch Destillation bewirkte Erschließung pflanzlicher und animalischer Stoffe hat die Destillierkunst in jenem Zeitalter wohl zum hauptsächlichen Betriebe in den alchemistischen und ärztlichen Werkstätten gemacht. Es kann daher kaum bezweifelt werden, daß, ungeachtet der vielfach wohl unfertigen Destillierweisen, bei der Destillation der gebräuchlicheren an flüchtigem Öl reichen Pflanzen und Pflanzenprodukte die Absonderung solcher Öle der Wahrnehmung der wißbegierigen Laboranten nicht entgangen sein kann. Bei der völligen Unkenntnis der Natur der fetten wie der destillierten Öle und in dem Glauben, daß das destillierte Wasser der Träger der „subtilen" Potenzen der Stoffe sei, mögen die öligen Absonderungen aus jenem als fettartige oder grobe Ab-

scheidung gering geschätzt worden sein und wenig Beachtung gefunden haben. Sie haben, wie aus der damaligen Literatur ersichtlich, nur in geringer Zahl Anwendung gefunden.

Vom 11. Jahrhundert an trat die Begier nach Erwerb und das Suchen nach Metallveredelung und dem *lapis philosophorum* bei den Arabern mehr und mehr in den Vordergrund und von da an verlief sich die arabische Naturforschung auf Abwege und in die illusorische Spekulation der hermetischen Künste. Nach der Mitte des 12. Jahrhunderts scheint es unter den Arabern bedeutende gelehrte Ärzte und Naturkundige nicht mehr gegeben zu haben. Mit der Eroberung von Bagdad im Jahre 1258 durch die Mongolen hörten die arabische Herrschaft und geistige Blütezeit auf, nur in Spanien verblieb noch arabische Kultur für einige Zeit, und diese fand in der zu Ende des 9. Jahrhunderts gegründeten Schule von Salerno, südlich von Neapel, am tyrrhenischen Meere, auch in Italien noch längeren und fruchtbaren Nachhall.

Während der Kreuzzüge, vom Ende des 11. bis zum Ende des 13. Jahrhunderts, fand zwischen den Kreuzfahrern und ihrem Gefolge und den Völkern des Morgenlandes zeitweise im friedlichen Verkehr eine so vielfache Begegnung statt, wie nie zuvor. Es läßt sich wohl annehmen, daß die Kreuzfahrer dabei nicht nur mit den Produkten der Levante, darunter den Agrumenfrüchten etc., sondern auch mit den Gebräuchen, dem Gewerbebetriebe und der Kunstfertigkeit der Mohammedaner bekannt geworden sind und sich diese zur Verwertung daheim zum Teil angeeignet haben. Vieles davon mag dadurch im Abendlande Einführung und Pflege gefunden haben, was den Arabern selbst bei der Überflutung durch rohe Nomadenvölker bald abhanden gekommen ist. So mögen unter anderen auch die Destillierkunst und die Kenntnis der herkömmlichen Destilliergeräte im Laufe der Zeit im Abendlande verbreitet worden sein.

Als die Woge der unter den Impulsen des Islam und der Signatur der arabischen Kultur emporgestiegenen Völkerbewegung im 13. Jahrhundert niedersank, als das zusammenhanglose Völkerkonglomerat der arabischen Herrschaft vor dem Andrange der Mongolen und später der Türken verfiel, da wandte sich die naturwissenschaftliche und ärztliche Forschung mehr und mehr der Theosophie zu und flüchtete sich in die Abgeschiedenheit

der Klöster und in entlegene Wohnstätten. Die dem Mystizismus und dem Wunderglauben verfallene alchemistische oder von da an vielfach als spagyrische Kunst bezeichnete Naturforschung verlor die von den Arabern erfolgreich betretene Bahn und verlief sich auf Abwege. Sie verblieb Jahrhunderte lang in den Fesseln theosophischer Befangenheit und des Suchens nach dem *lapis philosophorum*, nach der Verwandlung unedler Metalle in Gold, und nach der „Quintessenz" als einer Panacee für Gesundheit und Lebensverlängerung. Damit verlor auch die Destillierkunst die bis dahin befolgte Richtung bis zum Wiedereintritt ärztlicher Forschung im Zeitalter der Reformation. Paracelsus (geb. 1493, gest. 1541) führte das alchemistische Streben und Wirken wieder auf die rechte Bahn, verwies die spagyrische Kunst aus den Werkstätten der Dilettanten, Magier, Mönche und Schwarzkünstler in die der Ärzte und begründete wieder eine neue, naturwissenschaftliche Ziele anstrebende Epoche der Alchemie, die der Iatrochemie. Aus dieser fruchtbaren Periode, in welcher das chemische Wissen allseitige Bereicherung und Klärung erfuhr, erwuchs auch die Pharmazie. Indessen war auch diese Entwicklung eine sehr allmähliche und, im Laufe von nahezu vier Jahrhunderten, wechselvolle.

Wie auf S. 18 erwähnt, war die Destillation des Weines wahrscheinlich schon den Indern und Ägyptern bekannt. Die erste bestimmte Kunde über die Kenntnis der Alkoholdestillation ist aus einer aus dem 8. Jahrhundert stammenden apokryphen Schrift eines mythischen Schriftstellers Marcus Graecus *„Liber ignium ad comburendos hostes"* ersichtlich. Eine darin für „brennbares Wasser" gegebene Anweisung lautet: „Nimm schwarzen Wein!, füge hinzu fein gepulverten Schwefel, Weinstein und gewöhnliches Salz und bringe dies alles in ein Destilliergefäß, so wirst du beim Destillieren brennbares Wasser erhalten." Dem in der Pariser Bibliothek und in der Münchener Universitäts-Bibliothek befindlichen Texte dieser Schrift ist noch hinzugefügt: „In folgendem besteht die Kraft und Eigentümlichkeit des brennbaren Wassers: Tauche einen Leinwandlappen in dieses und zünde ihn an, so entsteht eine große Flamme. Befeuchtet man den Finger mit diesem Wasser und hält ihn ans Feuer, so wird er wie eine Kerze brennen, ohne eine Verletzung zu erfahren."

In demselben Werke hat Marcus Graecus auch die Destillation des Terpentinöls aus Terpentin mittels einer Destillierblase beschrieben[1]) und es in dem Glauben, daß es dem Weingeist nahe verwandt sei, ebenfalls als *aqua ardens* bezeichnet. Diese für beide brennbaren Destillate gemeinsam gebrauchte Bezeichnung hat sich lange erhalten. Wohl erst im Anfange des 17. Jahrhunderts wurde ein bestimmter Unterschied zwischen beiden erkannt, indessen hat sich die Bezeichnung *„Spiritus" terpentini* bis auf unsere Zeit erhalten.

Weitere Erwähnungen der Weingeistdestillation finden sich in Schriften des 12. Jahrhunderts. Von diesen möge noch die Angabe in einer um dieselbe Zeit verfaßten Schrift *„Schlüssel zur Färberei"* erwähnt werden. Sie ist eine Sammlung technischer Vorschriften, teils griechischen teils römischen Ursprungs mit arabischen Zusätzen. Die auf Weingeist bezügliche Stelle lautet in deutscher Übersetzung: „Erhitzt man starken Wein mit Salz in einem für solche Zwecke gebräuchlichen Gefäße, so erhält man ein entzündbares Wasser, welches verbrennt, ohne den Stoff, auf dem es brennt, zu verzehren."

War mit dem Untergange der arabischen Kultur wohl auch die von ihr geförderte Destillierkunst in der Folgezeit ziemlich in Vergessenheit gekommen, so scheint zuerst wieder die Alkoholdestillation im besonderen darauf zurückgeführt zu haben. Die von den Arabern hergestellten besseren Destilliergeräte, die von ihnen eingeführte Kühlung mittels Schlangenrohr *(serpentina)* und Kühlfaß hatten sich wohl erhalten und wurden wahrscheinlich zuerst wieder für die Gewinnung des Weingeistes, des „gebrannten Weines" verwendet.

Daß unter den als „Gebrannte Wässer" bezeichneten Destillationsprodukten der „Weingeist" durch seine belebende Wirkung frühzeitig beachtet und geschätzt wurde, liegt nahe. Galt er doch als die höchste Potenz des edlen Weines und fand daher in der Medizin schnell Gebrauch. Der Kardinal Vitalis de Furno aus Basel, Bischof von Albano, erklärte im Anfange

[1]) „Recipe terebinthinam et destilla per alembicum aquam ardentem quam impones in vino cui applicaturcande la et ardebit ipsa." *(E libro ignium ad comburendos hostes.)*

des 14. Jahrhunderts den Weingeist für eine wahre Panacee[1]) und der Bischof Albertus Magnus von Regensburg (Albert von Bollstädt, geb. 1193, gest. 1280 n. Chr.) beschäftigte sich eingehend mit der Weingeistdestillation, welche er auch in seinen Werken genau beschrieben hat. Arnoldus Villanovus (Arnold de Bachuone, geb. 1235, gest. 1312 n. Chr.), welcher den aus arabischen Schriften übertragenen Namen „Alkohol" für den Weingeist vielleicht zuerst in die deutsche Nomenklatur eingeführt hat, beschrieb in seinem Werke *„De conservanda juventute"* die Gewinnung in folgender Weise: „Man gewinnt das gebrannte Wasser, auch *aqua vitae* genannt, durch Destillation des Weines oder der Weinhefe. Es ist der subtilste Teil des Weines. Einige sagen, daß es „das immerwährende Wasser", oder auch in Anbetracht der erhabenen Art seiner Darstellung, daß es das „Goldwasser" der Alchemisten sei. Seine Vorzüge sind wohlbekannt. Es heilt eine große Anzahl von Krankheiten, verlängert das Leben und verdient daher *aqua vitae* genannt zu werden."[2])

Auch mit der Destillation des Terpentinöls[3]) und des Rosmarinöls[4]) war Villanovus wohl vertraut. Sein *oleum mirabile* bestand hauptsächlich aus einer weingeistigen Lösung von Rosmarin- und Terpentinöl, welche Mischung von ihm oder seinen Schülern als äußerliches Heilmittel und später mit Weglassung des Terpentinöls als Parfüm eingeführt wurde und Jahrhunderte lang unter dem Namen „Ungarisches Wasser" eine beliebte Spezialität blieb.

Raymund Lullus (geb. 1234, gest. 1315), des Villanovus berühmtester Schüler, beschrieb in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Destillation des *„aqua vitae ardens"* aus dem Wein und seine Läuterung, die unter Zusatz von gebrannter Potasche als Entwässerungsmittel viermal wiederholt werden mußte,[5])

---

[1]) Vitalis de Furno *Pro conservanda sanitate liber utilissimus.* Editio Manget. Genève 1531. Cap. 2. p. 12.

[2]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis.* p. 558.

[3]) Arnoldi Villanovi *Breviarium practicae, prooemium in operis omnibus cum* N. Taurelli *in quosdam libros annotationibus.* Basiliae 1587. p. 1055.

[4]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis.* p. 589—590.

[5]) „Accipe vinum rubrum vel album, et sit de meliore quod poterit reperiri, vel saltem capias vinum, quod non sit acetosum quo vis modo, neque parum, neque minimum, et destilla aquam ardentem, sicut consuetum est per cannas brachiales aeris et postea rectificata illam quater ad majorem rectificationem." (Raimundi Lulli *Majoricae, Philosophi acutissimi, de secretis naturae vire Quinta essentia libri duo.* Anno 1541.)

um eine Flüssigkeit zu erhalten, die ohne Hinterlassung von Feuchtigkeit verbrennt. Er sagte von dem Weingeist: *„Est consolatio ultima corporis humani.“*[1])

Den mehrmals rektifizierten Weingeist nannte man in der damaligen alchemistischen Sprechweise: *„Mercurium vegetabile“*, *„Argentum vivum vegetabile“*, *„Coelum philosophorum“*[2]), und war geneigt, ihn als eine die Metallverwandlung bewirkende Potenz und als erste Stufe zur Erlangung des *lapis philosophorum*, des *„magisterium magnum“*, zu betrachten.[3])

Daß der „gebrannte Wein“ schon gegen die Mitte des 14. Jahrhunderts ein gangbarer Handelsartikel und ein mißbrauchtes Genußmittel war, ergibt sich aus einer Sammlung städtischer Verordnungen der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1360.[4]) Der Rat der Stadt Nürnberg verbot im Jahre 1496 den Verkauf des *„gepranndt weynes“* an Sonn- und Festtagen[5]), und auch in anderen deutschen Städten ergingen ähnliche Verordnungen, so in Hessen unter dem Landgrafen Philipp im Jahre 1524,[6]) zu Frankfurt a. M. im Jahre 1582 und 1605[7]) und in Spanien.[8]) Auch wurde die Darstellung des Branntweins aus Getreide als ein pietätloser Mißbrauch erachtet und als eine strafbare Verfälschung des gebrannten Weines mehrfach verboten.[9]) In Schweden wurde der Branntwein unter König Erich XIV. um das Jahr 1565 als ein vermeintliches Gegengift gegen die Pest eingeführt.[10])

[1]) Raymundi Lulli *Testamentum novissimum.* Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Basiliae 1572. Vol. 11. p. 792.

[2]) Euonymi Philiatri Kostbarer theurer Schatz. Vol. 1. p. 99.

[3]) Raimundi Lulli *Testamentum novissimum.* In Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Basiliae 1572. Vol. 1. p. 792 und 808.

[4]) Henrici Christiani Senckenberg *Selecta juris et historiarum.* Francofurti 1734. Tom. 1. p. 44.

[5]) J. Baader, Nürnberger Polizeiordnungen aus dem 13. bis 15. Jahrhundert. S. 264.

[6]) Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795.

[7]) Joh. F. Gmelin, Geschichte der Chemie. Göttingen 1797. Bd. 1. S. 360.

[8]) Christophoro a Vega *„De arte medendi“*. Lugduni 1564. Pars 2. Cap. 2. p. 237.

[9]) Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795.

[10]) P. J. Bergius, *Tal om Stockholm för ar sedan och Stockholm nu förtiden.* S. 100—101. B. Bergius, *Tal om läkerheter.* T. 1. S. 32—33. Joh. Beckmann, *Beiträge zur Geschichte der Erfindungen.* Leipzig 1786—1795.

In deutschen Apotheken machte man um die Mitte des 16. Jahrhunderts einen Unterschied zwischen dem stärkeren *Spiritus vini rectificatissimus* und zwischen dem schwächeren *Spiritus vini rectificatus simplex*, und im weiteren zwischen beiden und Branntwein *(aqua ardens)*[1]. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts scheinen Italien und besonders Modena und Venedig die nördlicheren Länder mit Weingeist versorgt zu haben.[2])

Aus dem von dem Nürnberger Professor der Arzneikunst, Philipp Ulstad, in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts verfaßten *„Coelum philosophorum"*[3]) ergibt sich, wie vertraut man schon zu Anfang des 16. Jahrhunderts auch mit der Verwendung des Weingeistes war. Er diente schon zur Konservierung von Fleisch, zur Verbesserung von abgestandenem Wein, zum Ausziehen von Gewürzen und Pflanzenstoffen und damit zur Gewinnung und Verwertung weingeistiger Lösungen von ätherischen Ölen, aromatischen Harzen und Balsamen.

Vom 13. Jahrhundert an nahm der Gebrauch der destillierten aromatischen (gebrannten) Wässer als Arzneimittel zu. Bei der Destillation aromatischer, ölreicher Pflanzenstoffe wurde die Absonderung stark riechender, ölartiger Teile auf oder unter dem wässrigen Destillate wahrgenommen. Allem Anscheine nach fanden diese Absonderungen nach wie vor wenig Berücksichtigung, auch wurden die Pflanzenstoffe vor der Destillation meistens mit Wein oder *aqua vitae* angefeuchtet, oder durch längeres Digerieren mit Wasser in Gärung gebracht und erst dann destilliert. Durch den Weingeistgehalt des Destillates wurde dann die Abscheidung von Öl vermindert oder ganz ausgeschlossen. Auch wurden durch die wunderliche Art der als „Zirkulation" bezeichneten vorangehenden Digestion der Pflanzenstoffe das Aroma und der

---

[1]) Möhsen, Geschichte der Wissenschaften. 1810. S. 488—498.

[2]) Alex. Tassoni *Pensieri diversi.* Venezia 1676. S. 317 und 352.
A. Baccius, *De naturali vinorum historia et vinis Italiae et conviviis antiquorum.* l. vii. *acc. de facticiis vinis et cerevisiis, de omni vinorum usu.* Roma 1596 und 1598.

[3]) Philippi Ulstadii *Coelum philosophorum, seu liber de secretis naturae, id est, quomodo ex rebus omnibus quinta essentia paretur.* Argentorati 1528 et 1562 — Augustae Trebocorum 1530 — Lugduni 1540 und 1553 — Parisii 1543 — Francofurti 1600.

Weingeist zum größeren Teile in die Luft getrieben und schließlich geringwertige „gebrannte Wässer" erhalten.

Dennoch haben einige der bedeutenderen Laboranten und Schriftsteller jenes Zeitalters destillierte Öle gut unterschieden und beschrieben; so haben Arnoldus Villanovus[1]) und Raymund Lullus[2]) besonders die Destillation des Terpentinöls, des Rosmarinöls und des Salbeiöls, Sancto Amando[3]) die des Bittermandelöls, des Rautenöls und des Zimtöls, und Saladinus von Aesculo[4]) die des Rosenöls und Sandelholzöls beschrieben. Auch bekunden die Schriften ihrer Zeitgenossen mehrfach die Kenntnis dieser und anderer destillierter Öle, ohne jedoch ihre Benutzung in der Arzneikunst oder den Gewerben zu erwähnen.

Mit den epochemachenden Erfindungen und Entdeckungen des 14. und 15. Jahrhunderts trat auch für die Naturwissenschaften und ihre praktische Verwertung ein geschichtlicher Wendepunkt von alter zu neuer Zeit ein. Durch die Wiedererfindung des Kompasses wurde die Auffindung der Seewege nach der neuen Welt jenseits des Atlantic und um Afrika nach Ostindien und dem Indischen Archipel möglich gemacht. Das Zeitalter der Renaissance und der Reformation hatte den blinden Autoritätsglauben scholastischer und dogmatischer Überlieferung und morsch gewordene Doktrinen auf den Gebieten der Naturkunde, besonders auf denen der Medizin und Alchemie wankend gemacht. Die im Laufe des 14. und 15. Jahrhunderts auch diesseits der Alpen stattfindende Gründung von Universitäten, und endlich die Erfindung der Buchdruckerkunst zu Ende des 15. Jahrhunderts, die auf die Erfindung der Holzschneidekunst im 14. Jahrhundert gefolgt war, erschlossen von neuem die Literaturschätze der Vorzeit.

---

[1]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Veneti 1505. *Liber de vinis.* fol. 589—590.

[2]) Raimundi Lulli, „*Experimenta nova*" *in* Mangets *Bibliotheca chemica curiosa.* Genf 1702. Vol. 5. fol. 829.

[3]) *Expositio* Joannis de Sancto Amando *supra Antidotarium* Nicolai *incipit feliciter.* In der Ausgabe mit Mesues Werken. Veneti 1502. fol. 228 und *Additiones* fol. 85. 86. 87.

[4]) *Compendium aromatiorum* Saladini, principis Tarenti dignissimi, medici diligentis, correctum et emendatum. Bononae 1488. Editio Veneti 1471, 1488 und 1502. fol. 349b.

Bis dahin waren alle Bücher nur durch handschriftliche Vervielfältigung verbreitet worden. Es läßt sich daher wohl annehmen, daß vieles Erforschte nur in engen Kreisen und keineswegs allen Fachgelehrten und Forschern bekannt wurde. Vieles wurde daher wohl zusammenhanglos und unvermittelt von einzelnen vollbracht, was andern längst bekannt war, so daß in der Folgezeit die Feststellung der ersten Ermittelung vielmals unausführbar geworden ist. Auch ging bei der Tradition von Generation zu Generation, von Land zu Land und von einer Sprache in die andere wohl manches früher Erforschte und Erkannte und in Manuskripten Verzeichnete verloren,[1]) oder blieb, ungenügend vermittelt, der Folgezeit unklar oder unverstanden.

Überdem bestand bei den Alchemisten des Mittelalters die Tendenz, ihre Schriften durch eine dem Mystizismus der spagyrischen Kunst und ihrer Gelehrsamkeit angemessene dunkle und allegorische Sprachweise auszuzeichnen, damit sie nur dem Eingeweihten zugänglich und verständlich sei. Im Streben und Suchen nach dem *lapis philosophorum* wurde eine mystische Sprachweise oftmals auch wohl deshalb gewählt, um eigene Unwissenheit und Unvermögen zu verbergen, oder die angestrebte Lösung des Geheimnisses anderen nicht zu erleichtern, während aber jeder in der Abgeschiedenheit mittelalterlicher Werkstätten wähnte, daß andere es schon besäßen.

Erst mit der allmählichen Einführung des Buchdrucks werden zu Anfang des 16. Jahrhunderts die Schriften der Vorzeit mehr und mehr Gemeingut der Natur- und Schriftkundigen. Bis dahin aber, und selbst noch in späterer Zeit, kam manches zuvor Bekannte und von einzelnen Betriebene wieder abhanden, bis es von neuem entdeckt wurde. Dazu gehören auch die Destillierweisen und Destilliergeräte. Auf diesem Wissens- und Gewerbsgebiete läßt sich aus den vielfach apokryphen Schriften des Altertums annehmen, daß die schon in frühen Zeitaltern betriebene primitive Destillierkunst mehrfach wohl bei manchen, räumlich und zeitlich oft weit getrennten Völkern, einen eigenartigen Ursprung gefunden hat. Häufig fehlt jeder Nachweis eines mittelbaren Überganges dieser Künste von dem einen zum anderen Volke, und wo ein solcher stattgefunden haben mag,

---

[1]) Siehe beispielsweise Adam Lonicers Angabe S. 52.

da scheint die Übermittlung weniger eine zu technischer Fertigkeit anleitende, als vielmehr nur eine anregende gewesen zu sein.

Auch finden sich bei einzelnen Völkern in ihrem gewerblichen Emporkommen, sowie in ihren literarischen Leistungen zeitweise Kulturetappen, die mit ihrem materiellen Gedeihen und ihren politischen Wandlungen in ursächlicher Beziehung stehen, und die nur bei einer gleichzeitigen Kenntnis und Berücksichtigung dieser zum vollen Verständnis gelangen. Dabei sind, wie meistens in der Geschichte, materielles und nationales Gedeihen mit geistiger und industrieller Leistung in der Regel gleichzeitig in Erscheinung getreten.

Hinsichtlich der Erschließung der Naturstoffe, der Erkenntnis und der Trennung ihrer Bestandteile und der Verwertung dieser Errungenschaften in der Arzneimittel- und Heilkunde, trat zur Reformationszeit, besonders durch den Einfluß von Paracelsus und anderen Forschern, eine neue Epoche ein, mit der auch die Destillierkunst wieder auf rechte Bahnen geleitet wurde, auf denen sie zunächst dem Arzneimittelwesen und bald auch den Gewerben nutzbar wurde und im Laufe der Zeit wichtige Produkte in immer größerer Fülle erschloß. Nächst der Alkoholgewinnung waren dies zunächst die für nahezu drei Jahrhunderte in der Arzneikunst allgemein gebrauchten und hoch geschätzten destillierten (gebrannten) aromatischen Wässer und damit auch die erst weit später bekannter gewordenen destillierten Öle.

Die von den Ägyptern und später von den Arabern ziemlich entwickelte Destillierkunst war im Laufe des 12. und 13. Jahrhunderts[1]) nur vereinzelt gepflegt worden und zum größten Teile in Vergessenheit gekommen, sodaß Methoden und Geräte mehr oder weniger wieder von neuem ermittelt oder in Gang gebracht werden mußten. Dafür trugen zu Ende des 13. und Anfang des 14. Jahrhunderts besonders die Arbeiten und Lehren der hervorragendsten Adepten ihrer Zeit bei, des Kardinals Vitalis de Furno von Basel (gest. 1327), des Bologneser Lehrers Thaddeus (Taddeo Alderotti, geb. 1215, gest. 1303) und der Mediziner Arnoldus Villanovus (Arnold de Bachuone von Villeneuve oder Villanova, geb. 1235, gest. 1312) und Raymundus Lullus (geb. 1235, gest. 1315). Damit zogen auch die

---

[1]) Siehe S. 18, 26, 28.

Destilliergeräte wieder in die ärztlichen und die alchemistischen Werkstätten ein und gewannen fortan zunehmend Bedeutung und Vervollkommnung. Als die Apothekerkunst sich mehr und mehr von der ärztlichen sonderte, und als Apotheken in größerer Anzahl entstanden, fand die Destillierkunst in deren Laboratorien Eingang. Durch die sorgfältige Pflege, die ihr hier zu Teil wurde, entwickelte sie sich zu der später zu hoher Bedeutung gelangten Industrie der Gewinnung der ätherischen Öle.

Es liegt daher nahe, daß die Ergebnisse und Fortschritte der Destillierkunst fortan vorzugsweise in der Literatur der Arzneimittellehre zum Ausdruck kamen, wie dies ja zuvor schon in den erwähnten Arzneibüchern der Vorzeit, den Antidotarien, dem Grabaddin und anderen der Fall war. Mit dem Beginn des Buchdruckes nahm die Zahl dieser Arzneibücher zu. Sie gewähren zwar Auskunft für die Zeitbestimmung der Einführung der Drogen und destillierten Wässer und haben deshalb für die Geschichte der Arzneikunde bleibendes Interesse, sind indessen weniger ergiebige Quellen für den geschichtlichen Nachweis über die Gewinnung und Einführung der destillierten Öle. Dennoch ist die mittelalterliche Arzneimittel-Literatur dafür fast die einzige Auskunftsquelle.

Von der großen Anzahl der Schriften dieser Literatur sind dafür drei Kategorien von gleich großem Werte, die *Antidotaria* und späteren *Dispensatoria* oder Arzneibücher, die vom Ende des 15. bis zum Ende des 16. Jahrhunderts vorherrschenden Destillierbücher, und die von nahezu derselben Zeit an in Gebrauch kommenden Spezerei- und Apotheker-Taxordnungen einzelner Städte.

Wie schon S. 20 erwähnt, ist es bei den Angaben über „destillierte" Öle in den Schriften des Altertums und Mittelalters erforderlich, diese Bezeichnung nicht ohne weiteres in dem heutigen Sinne aufzufassen. Daß bei dem Abkochen oder dem kalten oder warmen Abpressen von Samen, Früchten und anderen Pflanzenteilen oftmals wohlriechende Öle erhalten wurden, war schon im frühen Altertum bekannt und für die Herstellung aromatischer Öle und Salben benutzt worden. Indessen fehlte über die Natur dieser sowie der von den Indern, Ägyptern und späteren Völkern wahrscheinlich schon durch wirkliche Destillation erhaltenen Öle bis zum 17. Jahrhundert jedes rechte Wissen.

Ebensowenig bestanden klare Begriffe über die Unterschiede fetter ausgepreßter, und destillierter aromatischer Öle.

Die Bezeichnung „Destillation“ war bis weit in das Mittelalter hinein ein Kollektivbegriff für die kunstmäßige Darstellung pflanzlicher oder animalischer Auszüge und deren vermeintliche Verfeinerung unter Benutzung verschiedenartiger Herstellungsweisen, Wärmequellen und Gerätschaften, und der Anwendung des Mazerierens, Digerierens, Kolierens, Filtrierens, Auspressens, manchmal auch unter Anwendung von Gärungs- und Fäulnisprozessen.[1]) Im allgemeinen aber sind die in der älteren Literatur als Öle oder selbst als destillierte Öle bezeichneten Produkte, mit Ausnahme von Terpentin- oder Cedernöl, meistens als fette Öle anzusehen, welche durch kunstmäßige Behandlung (sogenannte Destillation) mit den betreffenden Pflanzen oder Pflanzenteilen aromatisiert worden waren und für arzneiliche Zwecke oder Salben aller Art gebraucht wurden.

Ob daher die in der *Ayur-Vedas* als destillierte Öle erwähnten Rosen-, Andropogon- und Calmusöle solche in Wirklichkeit gewesen sind, läßt sich nicht mehr entscheiden. Dasselbe gilt hinsichtlich der von späteren Schriftstellern mehrfach erwähnten Lavendel-, Rosmarin-, Salbei- und anderen Öle. Wie zuvor bemerkt, mag die Destillierkunst bei verschiedenen Völkern und in verschiedenen Zeitaltern wieder außer Gebrauch oder in Vergessenheit gekommen sein.

Sind aller Wahrscheinlichkeit nach den Indern und Babyloniern, besonders aber den Ägyptern die Destillierkunst und destillierte Öle schon bekannt gewesen, so bestand zu Anfang der christlichen Zeitrechnung eine klare Unterscheidung zwischen destillierten, und aromatisierten fetten Ölen nicht. Da diese hauptsächlich zum Zwecke der Reinlichkeit und des körperlichen Wohlbefindens, sowie im religiösen Kultus zur Ölung und zu Salbungen, ferner zur Einbalsamierung zur Verwendung kamen, so mag seitens der Priester den weit einfacher darstellbaren fetten aromatisierten Ölen der Vorzug gegeben sein. In Übereinstimmung damit steht auch die für die Bereitung von Rosenöl, als eines vermeintlich „destillierten Öles“ gemachte Angabe des Dioscorides und Plinius aus dem 1. Jahrhundert. Der

[1]) Siehe S. 35.

erstere[1]) gibt dafür folgende, von Plinius[2]) nachgeschriebene Beschreibung:

„Man koche $5^1/_2$ Pfund zerquetschten und mit Wasser durchgearbeiteten *Juncus odoratus* (σχοινὸς ἄνθος, wahrscheinlich *Andropogon Schoenanthus* L.) in $20^1/_2$ Pfund Öl unter stetem Umrühren. Dann wird durchgeseiht und die Blumenblätter von 1000 nicht feuchten Rosen werden mit den zuvor mit wohlriechendem Honig gesalbten Händen in das Öl gedrückt. Nachdem man eine Nacht hat stehen lassen, wird das Öl abgepreßt. Wenn sich alle Unreinigkeiten in dem Öl abgesetzt haben, wird das Öl in ein anderes Gefäß abgegossen und die abgepreßten Rosenblätter werden von neuem mit $8^1/_2$ Pfund frischem Öl übergossen, dann wird nach eintägigem Stehen wieder abgepreßt. Dieses Öl ist das *Oleum secundarium.* Will man dies bis zur dritten und vierten Mazeration fortsetzen, so gießt man ebenso oft Öl auf die Rosen und preßt jedesmal aus. Auf diese Art wird das *Unguentum primarium, secundarium, tertiarum* und *quartarium* bereitet.

Man muß aber den Becher jedesmal zuvor mit Honig bestreichen. Will man die Mazeration zum zweiten Male wiederholen, so tut man in das zuerst ausgepreßte Öl dieselbe Menge frische, nicht feuchte Rosenblätter, knetet sie mit den mit Honig überstrichenen Händen und preßt sie aus. Auf ähnliche Weise verfährt man zum zweiten, dritten und vierten Male mit Auspressen und tut jedesmal von Kelchen befreite Rosenblätter hinzu. Hierdurch wird das Öl viel stärker. Bis zum siebenten Aufguß kann das Öl gebraucht werden, aber nicht weiter. Auch muß man das Öl sorgfältig von dem wässrigen Safte absondern, denn es verdirbt, wenn von diesem etwas zurückbleibt."[3])

Ein destilliertes Öl ist jedoch schon im 1. Jahrhundert sicher bekannt gewesen, nämlich Terpentinöl, dessen eigentümliche Darstellung, nebst dem dazu benutzten Apparate im Kapitel „Destillierweisen und Destilliergeräte" beschrieben ist.

Nach der frühzeitigen Bekanntschaft älterer Völker und später der Araber mit destillierten Ölen kann wohl bezweifelt werden, daß bei der im 15. Jahrhundert eifrig betriebenen Destillation aromatischer Pflanzen und Spezereien, die sich auf den „gebrannten Wässern" abscheidenden Ölanteile der Wahrnehmung entgangen seien. Diese scheinen indessen vorerst als grobe oder nebensächliche Absonderung geringe Beachtung

[1]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia: hoc est Commentarii in sex libris* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica. Post diversarum editionum collationem infinitis locis aucti. De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis; et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Veneti 1544 — Basiliae 1565. Liber 1, cap. 53.

[2]) Plinii Secundi *Naturalis historiae libri.* Liber XIII, cap. 2.

[3]) Deutsche Übersetzung aus Dioscorides Werken in Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 (1803), 112.

und keine Verwendung gefunden zu haben. Waren doch die wirksamen Wässer das alleinige Objekt der Destillation. Obwohl eine Anzahl destillierter Öle bis dahin in Schriften erwähnt und offenbar bekannt waren, führte eine der ältesten Listen gangbarer Drogen und Spezereien der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1450[1]) noch keine destillierten Öle an. Dagegen zählte ein ähnliches Verzeichnis derselben Stadt vom Jahre 1582 schon 42[2]) und ein weiteres vom Jahre 1587[3]) 59 solche Öle auf.

An der Wende des 15. Jahrhunderts erhielten die Destillierkunst und die Destillation aromatischer Wässer einen für ihre Zeit bemerkenswerten Ausdruck und nachhaltige Förderung durch die im Jahre 1500 erfolgte Veröffentlichung eines eigenartigen ersten größeren „Destillierbuches" von dem Straßburger Arzte Hieronymus Brunschwig (geboren um das Jahr 1450, gestorben gegen 1534). Es ist mit zahlreichen Abbildungen, selbst in kolorierten Ausgaben, damaliger Destillieröfen und Geräte, sowie der zur Destillation der „gebrannten Wässer" gebräuchlichen Arzneipflanzen versehen. Die Titelblätter des in zwei voluminösen Folianten gedruckten, im Jahre 1500 und 1507 erschienenen, für die Geschichte der Destillation und der destillierten Öle interessanten Werkes sind nach photographischer Wiedergabe, auf Seite 44 und 45, in nahezu halber Größe beigedruckt.

Der erste Band des Buches enthält 212 paginierte Blätter (424 Seiten), der zweite Band 344 Blätter (688 Seiten). Es galt wesentlich den Bereitungsweisen der damals allgemein gebrauchten und viel gepriesenen[4]) „gebrannten Wässer", von denen

---

[1]) *Ita sunt nomina medicinarum simplicium sive materialium quae ad apothecam requirentur. In genere et in specie.* Von Prof. F. A. Flückiger unter dem Titel „Die Frankfurter Liste" als Sonderdruck im Jahre 1873 herausgegeben.

[2]) Register aller Apothekischen Simplicien und Compositen, so in den beiden Messen zu Frankfurt am Main durch Materialisten, Kauffleut, Wurzelträger, Kräutler und durch die Apotheker daselbst verkauft werden. Frankfurt a. M. 1582.

[3]) Reformatio oder erneute Ordnung der heilig Reichsstadt Frankfurt a. M., die Pflege der Gesundheit betreffend. Den Medicis, Apothekern und Materialisten zur Nachrichtigung gegeben. Darneben den Tax und Werth der Arzneien, welche in den Apotheken allda zu finden. 1587.

[4]) Das Lob der „geprannten Wässer" geschah damals in Prosa und in Versen. Von sachkundigen Autoren waren die hervorragenderen Schriften:

Gebrauchsanweisungen mit Beschreibung der Wirkungsweise aufgeführt werden. Außerdem sind noch Vorschriften für zahlreiche „gebrannte Weine“, Lebenselixire und einfache und zusammengesetzte Öle und Balsame gegeben.

Wie gering damals die Berücksichtigung der destillierten Öle war, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei der offenbar guten Kenntnis und großen praktischen Erfahrung des Verfassers in Destillationsarbeiten im ersten Bande nur ein destilliertes Öl, das *oleum spicae,*[1]) und im zweiten noch weitere drei, *oleum terebintinae,*[2]) *oleum ligni juniperi*[3]) und *oleum rosmarini*[4]) genannt und beschrieben werden.

Der mit dem Wissen seiner Zeit in Einklang stehenden Ansicht über das Wesen und die Produkte der Destillation gibt Brunschwig in der Einleitung zum ersten Bande seines Destillierbuches in folgender Weise treffenden Ausdruck: „Das

---

Loblied vom branntewein. Wem der geprant wein nutz sey oder schad. un wie er gerecht oder falschlig gemacht sey. getruckt zu Bambergk von marxen Ayrer. Unnd Hannsen Pernecker in dem Zinkenwerd. in 1493 jar. Abgedruckt in: Joh. Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. Leipzig 1786—1795. Bd. 2, Abt. 2, S. 277—288.

Michael Schrick, Nützlich Büchlein von Kunst und Tugend der geprenten Wassern. getruckt am 28. Mai zu Nürnberg 1517. Neu aufgelegt im Jahre 1529 und 1601.

Von Hubertus Barlandius in Namur: *Epistola medica de aquarum destillatarum facultatibus.* Antwerpiae 1536.

Vom Canonicus Remaclius Fuchsius in Lüttich: *Historia omnium aquarum, quae in commune hodie practicantium sunt usu, vires et recta destillandi ratio.* Parisii 1542 — Veneti 1542.

[1]) Vol. 1, fol. 72. „Das krut von de lateinischen lavendula und in tütscher zungen lavender genannt, ist ein krut gemeiniglich yederman bekant, doch so ist syn zweigestalt, das ein von den lateinischen *spicula* und von den tütschen spic genant, des vyl wachsen ist in dem lant provinz. Zu dyser zyt ouch in tütscher nation glich dem gemeinen lavender, von des blumen ein öl wird gemachet mit putrisieren un dystilliren genant *oleum de spica.*“

[2]) Vol. 1, fol. 33, cap. 25. Für das Terpentinöl ist auch eine Rektifikation durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, Rosenwasser oder Wein und durch schließliches Destillieren beschrieben.

[3]) Vol. 2, fol. 289.

[4]) Vol. 2, fol. 52 und *oleum benedictum compositum* (fol. 53). Beide sind Destillate aus Rosmarin, Terpentin, Weihrauch, Mastix, Ammoniac-Gummi, Galbanum, Opopanax, Nelken und Zimt.

Im Vol. 1, liber 4, fol. 271—272 wird außerdem die Bereitung einer Anzahl aromatischer Balsame (ätherischer Ölgemenge) durch Destillation von Harz- und Gewürzgemengen unter Zusatz von Terpentinöl beschrieben.

Liber de arte distillandi. de Simplicibus.

Das buch der rechten kunst zü distilieren die eintzigē ding

von Hieronymo brunschwygk/bürtig vn̄ wund artzot der keiserlichē fryē statt straßburg.

un getruckt durch den wohlgeachte Johannem grueninger zu Strassburg in den achte tag des meyen als man zelt von der geburt Christi funfzehnhundert. Lob sy got. Anno 1500.

Fig. 1.

Liber de arte Distil landi de Compositis.

Das bůch der waren kunst zu distillieren die

Composita vn̄ simplicia/ vnd dz Bůch thesaurus pauperū/ Ein schatz d' armē ge-nāt Micariū/ die brösamlin gefallen vō dē bůchern d' Artzny/ vnd durch Experimēt vō mir Jheronimo brūschwick vff geclubt vn̄ geoffenbart zū trost denē die es begerē.

getruckt un gendigt in die keisserliche frye statt Strassburg uff sanct Mathis abent in dem jar 1507.

Fig. 2.

Destillieren ist nichts anderes, als das Subtile vom Groben und das Grobe vom Subtilen zu scheiden, das Gebrechliche oder Zerstörbare unzerstörbar, das Materielle unmateriell, das Leibliche geistig, das Unschöne schöner zu machen."

So verworren die Begriffe über die Natur der Bestandteile der destillierten Pflanzenstoffe und der Destillate waren, so war die Technik der Destillation, wie sich aus dem folgenden Kapitel ergibt, zu Anfang des 16. Jahrhunderts wohl entwickelt. Um so mehr ist es befremdend, daß bei der offenbar vielseitigen und mit Sorgfalt betriebenen Destillation aromatischer Wässer aus so ölreichen Pflanzenteilen wie den Umbelliferenfrüchten, den Mentha- und anderen Labiatenarten, den Wacholderfrüchten, den Nelken, Zimt und anderen ölreichen Gewürzen, die Absonderung eigenartiger, zuweilen erstarrender, oder auf dem Boden des Wassers sich ansammelnder nicht wässriger „subtiler" Anteile von den Laboranten nicht wahrgenommen wurde, und das um so mehr, als der ausgesprochene Zweck aller Destillation die Trennung und Gewinnung des Flüchtigen, des Subtilen, der *„Quinta essentia"* aus den rohen Pflanzenstoffen und Naturprodukten war, und als solche ölartigen Absonderungen schon in früheren Zeitaltern bekannt und in deren Schriften beschrieben worden waren.

Hierin ist wohl die Ursache für viele Unklarheiten der Ansichten und für den Mangel an rechter Beobachtung und Auffassungsweise über die Natur der Destillationsprodukte zu suchen. Den unbestimmten, ursprünglich nur für Weingeist[1]) geltenden Begriff einer *„Quinta essentia"* übertrug man ohne weiteres auf aromatische und empyreumatische Öle, ja sogar auf Essigsäure[2]) und andere Produkte der Destillation.

Das seinerzeit offenbar allgemein beachtete Brunschwigsche Werk wurde der Vorläufer und gab die Anregung für eine Reihe anderer ähnlicher, im Laufe des 16. Jahrhunderts herausgegebener Destillierbücher. Diese bekunden den Höhepunkt des in der damaligen Heilkunde und dem Arzneiwesen waltenden

[1]) *Liber de arte destillandi.* Vol. 1, fol. 18 u. 19. Die Gewinnung des Weingeistes nicht nur durch Destillation von Wein, sondern auch durch die gegorenen Honigs (vol. 2, liber 1, cap. 14 u. 28), gegorener Fruchtsäfte (vol. 2, cap. 18), sowie durch Gärung und Destillation aus Kräutern, Wurzeln und Blumen (vol. 2, cap. 19) waren Brunschwig wohl bekannt.

[2]) *Ibidem.* Vol. 2, cap. 26.

Glaubens an die Allmacht der „gebrannten Wässer“ und an die wunderbare Wirkung der durch Destillation gewonnenen, „subtilsten“ Kräfte in den Naturkörpern. Von diesen Büchern sind durch den Ruf ihrer Verfasser und durch ihren Einfluß auf die Entwicklung der Destillierkunst, auf die bessere Darstellung, sichere Kenntnis und größere Berücksichtigung der destillierten Öle besonders erwähnenswert die Werke der folgenden Praktikanten und Autoren des 16. Jahrhunderts:

Philipp Ulstad, Arzt und Professor der Medizin in Nürnberg (zu Anfang des 16. Jahrhunderts),[1]) Walter Hermann Reiff (Ryff), Wundarzt in Straßburg (in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts,)[2]) Pierandrea Matthioli (geb. 1501 in Siena, gest. 1577 in Trient,)[3]) Remaclius Fuchs (geb. 1510 in Limburg, gest. 1587 in Brüssel,)[4]) Valerius Cordus (geb. 1515 in Simshausen in Hessen, gest. 1544 in Rom,)[5]) Conrad Gesner (Euonymus Philiatrus, geb. 1516, gest. 1565 in Zürich),[6]) Adam Lonicer

[1]) Philippi Ulstadii *Coelum Philosophorum, seu liber de secretis naturae tractatus, id est, quomodo ex rebus omnibus Quinta essentia paretur.* Argentorati 1526 u. 1528 — Augustae Treboc. 1530 — Lugduni 1540 u. 1553 — Parisii 1543 — Francofurti 1600.

[2]) H. Gualtherus Ryff, Neu gross Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francofurti 1556. (Siehe S. 49.)

[3]) Petri Andreae Matthioli Medici Caesarii et Fernandi Archiducis Austriae, *Opera quae extant omnia: hoc est Commentarii in sex libris* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica. Post diversarum editionum collationem infinitis locis aucti: De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis; et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Veneti 1544 — Basiliae 1565.

[4]) Remaclii Fuchsii *Historia omnium aquarum, quae in commune hodie practicantium sunt usu, vires et recta destillandi ratio.* Veneti 1542 — Parisii 1542.

[5]) Valerii Cordi *Simesusii Annotationes in* Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica libros quinque, longe aliae quam ante hac sunt emulgatae. Ejusdem historiae stirpium libri quatuor, et de artificiosis extractionibus liber.* Tiguri 1540.

Dieses Werk wurde nach dem Tode des Valerius Cordus von Conrad Gesner in Zürich mit eignen Zusätzen *(Horti Germaniae)* und mit Anmerkungen in mehreren Auflagen (1557, 1561 und 1583) herausgegeben.

[6]) Thesaurus Euonymi Philiatri, *de remediis secretis; liber physicus, medicus et partim etiam chymicus et oeconomicus in vinorum diversi sapores apparatur, medicis et pharmacopolis omnibus praecipue necessarius.* Tiguri 1552. Liber I. *De destillatione ejusque differentiis in genere. Auctor est* Conradus Gesnerus. Tiguri.

Der Titel der deutschen Bearbeitung dieses Werkes ist: Ein kostlicher Schatz Euonymi Philiatri darinn enthalten sind viel heimlicher guter stuck der artzney, verteutscht durch Joh. Rud. Landenberger. Zürich 1555.

(geb. 1528, gest. 1586),[1]) Giovanni Baptista della Porta (geb. 1537, gest. 1615 in Rom),[2]) Geronimo Rossi (Hieronymus Rubeus, geb. 1539 in Ravenna, gest. 1607 in Rom),[3]) C. C. Kunrath (um die Mitte des 16. Jahrhunderts)[4]) und Jacob Besson (um die Mitte des 16. Jahrhunderts).[5])

Von ihren Schriften hatten nächst dem Brunschwigschen Destillierbuche die von Ulstad und Ryff die Priorität und sind von anderen vielfach zitiert worden, wie auch die Abbildungen aller dieser Werke während des 16. Jahrhunderts vielleicht schon Vorbildern arabischer Quellen, durchweg aber den Abbildungen der beiden Bände Brunschwigs und des demnächst ältesten Buches von Ulstad entnommen worden sind.

Etwa 25 Jahre nach dem Erscheinen des Brunschwigschen Buches fand das eben genannte, kleinere Destillierbuch des Nürnberger Arztes Philipp Ulstad kaum geringere Verbreitung.[6])

[1]) Adami Loniceri, der Arzney Doctor und weiland Ordinarii Primarii Physici zu Francfurt am Meyn, Kräuterbuch und künstliche Conterfeyungen der Bäumen, Stauden, Hecken, Kräutern, Getrayde, Gewürzen und nützlichen Kunst zu destilliren. . . . . — Auf das allerfleissigste übersehen, corrigirt und verbessert durch Petrum Uffenbachium, Ordin. Physicus in Francfurt am Meyn. Ulm, anno dei 1551, 1573 und 1589.

[2]) Joh. Baptistae Portae Neapolitani *Magiae Naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Jam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt. Liber decimus: Destillat, destillata ad fastigia virium sustollit.* Ravennae 1565 — Antwerpiae 1567 — Neapoli 1589 — Hanoviae 1619.

[3]) Hieronymi Rubei Ravennatis *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Ravennae 1580 und 1582, Basiliae 1581 und 1585.

[4]) C. C. Cunrathii *Medulla destillatoria et medica,* oder Bericht, wie man den *Spiritus vini* zur Exultation bringen soll. Leipzig 1549.

[5]) Jacobi Bessonii, *De absoluta ratione extrahendi aquas et olea ex medicamentis simplicibus a quodam empirico accepta et a* Bessonio *locupletata, experimentis confirmata.* Tiguri 1559. — In französischer Bearbeitung Paris 1573.

[6]) Philippi Ulstadii, patris nobilis *Coelum Philosophorum seu liber de secretis naturae, id est: quomodo non solum e vino, sed etiam ex omnibus metallis, fructibus, radicibus, herbis etc. Quinta essentia, sive aqua vitae, ad conservationem humani corporis educi debeat.* Argentor. 1526 und 1528 — Lugduni 1540 und 1553 — Parisii 1543 — August. Treboc. 1553 — Francofurti 1600.

Der Titel der deutschen Übersetzung war: Dess Edlen und Hocherfahrenen Herrn Philippi Ulstadii von Nürmberg Büchlein von Heimligkeiten der Natur, jetzund verdeutischt. Frankfurt am Mayn 1551.

Die in Paris im Jahre 1547 erschienene französische Übersetzung hatte den Titel: *Le Ciel des philosophes ou secrets de la nature.* Paris 1547.

Es erschien im Jahre 1526 in Straßburg und wurde bald in Paris, Leiden, Frankfurt u. s. w. nachgedruckt.

Das Buch gibt in 57 Kapiteln Anweisungen für die Gewinnung der vermeintlichen *Quinta essentia* durch die weiterhin erwähnten wunderlichen Zirkulier- und Destillierweisen und Geräte. Die weitschweifigen Erklärungen über die Natur des „fünft Wesens" sind eine Umschreibung der herkömmlichen auch von Brunschwig (S. 45) erörterten damaligen Ansicht über Destillation und Destillationsprodukte. Im allgemeinen aber ist das Endprodukt aller von Ulstad beschriebenen umständlichen Prozeduren zur Trennung des Geistes aller Körper vom „irdischen Ding", zur Gewinnung der *Quinta essentia,* und diese selbst, nichts anderes als mehr oder weniger starker Weingeist, der durch pflanzliche oder animalische Stoffe aromatisiert ist, oder selbst weingeisthaltige essigsaure Metalllösungen *(aurum potabile).* Alle Pflanzenstoffe, auch Äpfel, Birnen, Kirschen etc., Menschenblut, Harn und andere „subtile animalische Dinge" werden durch umständliche „Digestion" und „Zirkulation" in den später beschriebenen Gefäßen längerer Gärung und „Putrefaktion" unterworfen, und schließlich wird „der Geist" abdestilliert und vielmals rektifiziert.

Dafür und für eine Anzahl berühmter *aquae vitae* gibt das Buch Vorschriften und genaue Unterweisung für deren Bereitungs- und Destillationsweise.

Da alle diese Destillate *(Quintae essentiae)* stark weingeisthaltig sind, so fehlte auch Ulstad, obwohl die *aquae vitae* aus Wein mit stark aromatischen Spezereien und Pflanzenteilen destilliert wurden, jede Kenntnis und im Buche auch jede Erwähnung von destillierten Ölen.

Die Bedeutung, welche die Werke von Brunschwig und Ulstad heute noch für die Geschichte der Destillation haben, liegt in der eingehenden und sorgfältigen Beschreibung und bildlichen Darstellung der damaligen Destillationsweisen und Geräte.

Etwa 56 Jahre nach dem Brunschwigschen Destillierbuche und 28 Jahre nach der ersten Ausgabe des *„Coelum Philosophorum"* von Ulstad gab der Straßburger Arzt Walter Reiff (Gualtherus Ryff)[1]) ein drittes derartiges und für lange Zeit hochgeschätztes Destillierbuch heraus. Es hatte folgenden Titel:

New gross Destillirbuch, wohl gegründeter künstlicher Destillation, sampt underweisung und bericht, künstlich abzuziehen oder Separiren die fürnembste destillirte Wasser, köstliche *aquae vitae, Quintam essentiam,* heilsame oel, Balsam und dergleychen vielgüter Abzüge. Recht künstlich und viel auff bequeme art dann bisher, auch mit bequemerem Zeug der Gefäss und Instrument, des ganzen Destillirzeugs von Kreutern, Blümen,

[1]) Lebte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts.

Wurzeln, Früchten, Gethier unnd anderen stucken, darinnen natürliche feuchte unnd Elementische krafft, einfach oder mancherley gestalt vermischt und componirt; durch H. Gualtherum Ryff, Medicum & chirurgum Argentinensem, getruckt zu Frankfurt a./m. bei Christian Egenolff's seligen Erben im jar 1556.

Dieses Buch ist mit zahlreichen kolorierten Abbildungen von Pflanzen, von Öfen und Destilliergeräten versehen und ist in kerniger Weise mit guter Sachkenntnis geschrieben, infolgedessen es offenbar großes Ansehen, weite Verbreitung und mehrfache Nachahmung gefunden hat. Schon in der Vorrede imponierte der Verfasser durch furchtlose Kritik zeitgenössischer Autoren, besonders des damals als Reformators der Arzneikunde geltenden Theophrastus Paracelsus.[1]) Der 197 Folio-Blätter (394 Seiten) umfassende Foliant ist in vier Abschnitte geteilt. Der erste, 52 Seiten umfassende Teil gilt der Erklärung und Beschreibung der Destillierkunst und der dazu dienlichen Geräte, der zweite und dritte Teil der Herstellungs- und Wirkungsweise der destillierten Wässer, und der vierte Teil der Bereitung der *Aquae vitae,* der Öle und Balsame.

Die Erklärung der Destillation lautet noch ähnlich der 56 Jahre früher von Brunschwig gegebenen (fol. 45), ist indessen ausführlicher:

„Die rechte gründliche Distillation an ir selbs ist nichts anders, dann ein abzug der natürlichen feuchten von gewechs, oder andere irdischen materi, durch gewalt der hitz abgezoge oder abgetriebe. Solche herrliche kunst ist den alten Griechischen ärzten und Philosophen unbekannt gewesen und ein neuer fundt und aufbringens der nachkommenden, zum theyl erdacht und nützlich erfunden von wegen der zartigkeit der menschen diser zeit, so allein, was in auch wohlschmecket, für nützlich achten, ... dann zu dem dass solche künstliche *Abstractiones,* oder gedestillierte wasser, öl, *aquae*

---

[1]) Ryff sagt darin unter anderem: „Es wird die hochlöbliche Artznei nit aus Kräutterbüchern oder aus schlechtem teutschen schreiben gelernet, wie leyder jetzo solche kunst nit in geringen missbrauch kompt viles teutsches unformiges schreibens halber, welches auch von etlichen die grossen name in medicina haben wöllen geschicht. Aus solchem schreiben will dann jeder artzniren unn geschicht dardurch, dass der gemein man und etliche geachte leut iren leib anvertrawen einem Zanbrecher, Juden, Moench und alten vetteln. Dann bei diesen gilt mehr das geschwetz und der rhüm, dann die ware kunst. Wie da sagt das carmen:

Saepe rudes tantum facit ostentatio doctos,
Saepius haec rudibus nomina magna dedit.

Das ist:

Kannst du dich dapffer geben aus,
Mit rhüm und schwatz hoch prangen raus,
So wirst du haben rhüm und gunst,
Ob du gleich seist ein esel sunst.“

vitae, und andere dergleichen stuck sehr nützlich und künstlich, also, dass sie ir gewaltige wirkung, welche sie vermögen in menschlichem cörper zu erzeygen, ganz augenscheinlich darthun und wirken. . . . .

Es haben aber die natürlichen *Philosophi* solche kunst des Destillierens erstlich abgenommen in nachfolgung der natur, welche natur in der grössern welt durch krafft und macht der Sonnen und hitz die dämpff in der erden verborgen, fürnemlich von wasser und feuchtigkeyt auffzeuchet, oder aufftreibet bis in die mitler region des luffts, von welcher sie zusammen getriben werden in einn nebel und wolken, so sich dann der selbig zerspreytet und schmelzet in Regen, Schnee oder Hagel, fallet er widerum herab zur erden. . . .

Solche natürliche abziehung der feuchte von eim ding und gewechs haben unsere vorfahren abgenommen aus obgemelter wirkung. Haben also die materi, von welcher sie solche feuchte haben abziehen wollen, in ein grösser Geschire, so unden in die runde weit mit einem bauch zusammen gethon, welches Instrument sich in der proportion der Spheren, darinnen wasser und erdreich versammelt, vergleicht wirt. So nun solche feuchte von der unterlegten hitz verdünnert und gesubtiliert, wird sie obersich getriben, wo sich solche auffsteigende *vapores* wider erkületen unnd von der kelte gedensiert, sich dann in wasser zerlassende oder zerschmelzend, welcher durch solchs obergefess bequemlicher aussgeführt, gesammelt und zu mancherley nutzbarkeyt behalten und gebraucht werde." (New gross Destillirbuch, fol. 175—189.)

Der letzte Teil des Buches behandelt unter anderem auch „von rechter bereytung künstlicher Destillation etlicher fürnemer öle", das sind die zum Teil mit Wein destillierten Öle von Myrrha, Styrax liquidus, Sagapenum, Opopanax, Ammoniacum, Styrax calamita, Sacocolla, Benzoe, Ladanum, Galbanum, Terpentin, Mastix, Sandarak, Guajakholz, Rosmarin, Spik, Anis, Nelken, Zimt, Macis, Safran und aus verschiedenen Gewürzmischungen destillierte Öle (Balsame).

Bei dem Spik- oder Lavendel-Öle (fol. 186) ist erwähnt, daß es „gemeyngklich aus der Provinz Frankreich zu uns gebracht wird, in kleine glässlin eingefaßt und theuer verkaufft."[1])

Wie wenig aber auch Ryff die Natur der flüchtigen Öle erkannte und wie primitiv deren Gewinnungsweise noch war,

[1]) In dem um das Jahr 1563 von Gualtherus Ryff herausgegebenen Buche „Reformirte Apothek" befindet sich (fol. 191) im weiteren die interessante Angabe: „Bei der Destillation der Lavendelblüthen schwimmt gemeiniglich oben ein schön wohlriechend öl. In der Provinz in Frankreich um Narbona, wo solche Gewächse hauffenweise wachst, wird sie in sonderlicher Weise destillirt, wie man denn dort auch solch oel von anderen nutzbaren und wohlriechenden kräutern, blumen, früchten und wurzeln abziehen mag."

Diese Angaben sind geschichtlich von Interesse, weil sie in der deutschen Literatur wohl die erste sichere Bekundung der offenbar schon zu Anfang des 16. Jahrhunderts bestehenden Industrie ätherischer Öle in Frankreich sind.

ergibt sich aus der auf fol. 187 und 188 seines Destillierbuches beschriebenen Anweisung, „wie man von etlichen starken guten gewürz köstliche öle destilliren soll“. Dabei wird für die Bereitung besonders guter Öle von Nelken, Muskatnuß, Macis und Safran empfohlen, diese Gewürze zerstoßen mit rektifiziertem Weingeist zu destillieren, und wenn die „Geister“ heraus sind und Öl zu destillieren beginnt, soll die Masse herausgenommen und zwischen erwärmten Metallplatten das Öl abgepreßt werden. Dieses Öl soll dann durch „Zirkulation“ rektifiziert werden, bis es klar wird.

Unter den weiteren, um die Mitte des 16. Jahrhunderts erschienenen, die Arzneipflanzen und die Gewinnung der destillierten Wässer einschließlich der Destillationsweisen und Geräte behandelnden größeren Werken sind die schon erwähnten von Matthiolus und Lonicer durch ihren Gehalt und zahlreiche Abbildungen beachtenswert.

Der erstere widmet in seinem umfassenden Werke[1]) der Destillation ein reich illustriertes Kapitel: *„De ratio destillandi aquas ex omnibus plantis“*, hat aber destillierte Öle nur beiläufig berücksichtigt.

Adam Lonicer dagegen hat in seinem um das Jahr 1551 verfaßten Kräuterbuche[2]) auch die Destillation der Öle zum Teil beschrieben und für sie ein besseres Verständnis bekundet. In der Vorrede des Buches (S. 1 und 2) wird gesagt:

„Dieweil der Gebrauch der gebrannten Wasser so von allerhand Kräutern und Gewächsen durch die Kunst der Destillirung abgezogen werden, an allen Orten so gar gemein ist, dass auch die geringsten Leute sich der Destillirung befleissigen, deswegen habe ich es vor gut angesehen, eine kurze Einleitung und Bericht des Destillirens zu beschreiben. Zudem werden viel herrliche und kräfftige Öhle von Gewürzen und Samen, als von Zimmet, Nägelin, Anis und dergleichen anderen vielen mit merklichem Nutzen der Kranken durch das Destilliren zu Wege gebracht.[3]) .... Diese Kunst des Destillirens ist fast eine neue, und nicht gar alte Erfindung, den alten griechischen und lateinischen *Medicis* unbekannt und gar nicht in Gebrauch gewesen.“

---

[1]) Siehe S. 47 Note 3.

[2]) Siehe S. 48 Note 1.

[3]) Nächst der zuvor erwähnten Verwendung von Rosenöl und einigen anderen destillierten Ölen als „Ölzucker“ im Altertum dürfte diese Angabe eine der ersten über den arzneilichen Gebrauch destillierter Öle sein.

Für die allgemeinere Einführung destillierter Wässer und weingeistiger aromatischer Destillate in das Arzneiwesen hatte das Brunschwigsche Destillierbuch am Anfange des 16. Jahrhunderts offenbar eine nachhaltige Anregung ebenso wie für die technische Vervollkommnung der Destillierkunst gegeben. Es scheint fast, als hätten die Kräuter- und Destillierbücher während der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts die damaligen meistens aus grauer Vorzeit stammenden Antidotarien bald überflügelt. Die soeben genannten Schriften erfuhren im Laufe des 16. Jahrhunderts eine Anzahl von Wiederdrucken und Nachdrucken in verschiedenen Städten im In- und Auslande.

Die durch umfassendes Wissen und literarische Tätigkeit hervorragenderen Fachgelehrten dieser Zeit waren die schon genannten Valerius Cordus und Conrad Gesner. Ihre Schriften erschienen um und nach der Mitte des 16. Jahrhunderts und gewannen bald um so mehr Ansehen und behördliche Anerkennung, als sie nach dem Vorbilde der zuvor erschienenen Werke hergestellt waren und diese durch gründlicheres Wissen, klarere Darstellung und vielfache Bereicherung übertrafen.

Valerius Cordus (geb. 1515 zu Simshausen in Oberhessen, gest. 1544 zu Rom), dessen Vater Professor der Medizin in Marburg war, studierte dort Arzneikunde, erhielt im Jahre 1531 das akademische Baccalaureat und ging in demselben Jahre nach Wittenberg, um die Vorlesungen Melanchthons zu hören. Er erhielt dort bald die *venia docendi* und las über die *„Materia medica“* des Dioscorides. Diese Vorträge scheint Cordus niedergeschrieben zu haben; sie wurden fünf Jahre nach seinem Tode von Ruellius in Frankfurt a. M. in deutscher Übersetzung herausgegeben. Conrad Gesner in Zürich (geb. 1516, gest. 1565), ein durch vielseitige Gelehrsamkeit und literarische Tätigkeit ausgezeichneter arzneikundiger Schriftsteller, gab im Jahre 1561 (vielleicht schon 1557) die von Cordus hinterlassenen Kommentare zum Dioscorides und andere wissenschaftliche Schriften, wahrscheinlich mit vielen eigenen Hinzufügungen, und mit Beigabe einer eigenen Schrift heraus.[1]) Nur ein botanisches Werk,

---

[1]) Der Titel dieses Folianten ist: *In hoc volumine continentur Valerii Cordi Simesusii* Annotationes in Pedacii Dioscoridis *Anazarbei de medica materia libros quinque longe aliae quam antea sunt hac sunt evulgatae. Ejusdem* Val. Cordi Historiae stirpium *libri quatuor posthumi*

die *Historia plantarum,* eine Beschreibung der in der Arzneikunde gebrauchten Pflanzen (ein Foliant von 224 Seiten mit vielen Abbildungen) scheint Cordus selbst im Jahre 1540 herausgegeben zu haben.

Die *„Annotationes"* des Valerius Cordus haben für die Geschichte der Destillation der ätherischen Öle teils durch das Ansehen und den Einfluß ihres Autors, teils durch dessen treffliche Sachkenntnis und durch die Zeit des Erscheinens in einem wissenschaftlich und literarisch so produktiven Jahrhundert hervorragende Bedeutung. Hatten Brunschwigs Destillierbücher hinsichtlich der Technik der Destillation einen Rückschritt von dem Wissen und Können des arabischen Zeitalters bekundet, so hatten Ulstad, Ryff und Matthiolus diese Laborantenkunst wieder gefördert, und ihre Schriften, sowie die des Adam Lonicer und anderer Zeitgenossen, hatten während dieser Ära der destillierten Wässer und *„aquae vitae"* das Destillierwesen wieder klarer gestellt und manche Destilliergeräte der Vorzeit der Vergessenheit entzogen oder verbessert, oder neue hergestellt.

Auf diesem Boden führten Cordus und Gesner das erworbene Wissen und die technische Fertigkeit weiter; bei der kurzen Lebenszeit des ersteren setzte der letztere die in gemeinsamem Streben vollbrachten Arbeiten fort und gelangte auch in der Folge zu gereifteren Resultaten.

In den *„Annotationes"* bespricht Cordus in dem *„Liber de artificiosis extractionibus"* in der Abteilung *„de destillatione oleorum"* (fol. 226) die Natur der durch Auspressung und der durch Destillation gewonnenen „Extrakte" von Pflanzen. Hin-

---

nunc primum in lucem editi, adjectis etiam stirpium iconibus et brevissimis Annotatiunculis. Sylva *qua rerum fossilium in Germania plurimarum. Metallorum, Lapidum et Stirpium aliquot rariorum noticiam brevissime persequitur, nunc hactenus visa.*

De artificiosis extractionibus *liber.* — Compositiones *medicinales aliquot non vulgares.* — *Hic accedunt* Stockhornii et Nessi *in Bernatium Helvetiorum ditione montium, et nascentium in eis stirpium, descriptio* Benedicti Aretii, *Graecae et Hebraicae linguarum in schola Bernensi professoris clarissimi. Item* Conradi Gesneri De Hortis Germaniae *liber recens una cum descriptione Tulipae Turcarum, Chamaecerasi montani, Chamaeopiti, Chamaenerii et Conizoidis. — Omnia summo studio atque industria doctissima atque excellentis viri* Conr. Gesneri *medici* Tigurini *collecta et praefationibus illustrata.* — 1561 Argentorati excudebat Josias Rihelius.

sichtlich der öligen Pflanzenbestandteile unterscheidet Cordus die durch Auspressen erhaltenen dickflüssigen, zähen, fetten Öle *(oleum crassum, viscosum, terrestre)*, wie die Öle der Samen und Nüsse, von denen manche auch geistiger *(aerea)* Art sind und sich von „irdischen" Substanzen durch Destillation trennen lassen. Als Beispiel für die erstere Gruppe führt Cordus eine Anzahl der gewöhnlicheren fetten Öle an, für die der destillierten Öle die des Carpobalsams,[1]) der Cardamomen, der Cubeben, des Pfeffers, der Nelken, des Zimts, der Macis, der Muskatnüsse, des Aloeholzes und der gangbarsten Umbelliferenfrüchte wie *Angelica, Ligustrum, Libanotus, Pastinaca, Carvum, Cuminum, Apium, Petroselinum, Pimpinella, Anis*, Fenchel und *Anethum*.

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der destillierten Öle erwähnt Cordus auch die auffallende Eigenschaft des Anis- und Fenchelöls, butter- oder spermacetartig zu erstarren, und des Zimt- und Nelkenöles, im Wasser unterzusinken.

Die Destillationsweise der flüchtigen Öle hat Cordus in diesem Werke (fol. 229) mit Beifügung der Abbildung eines von ihm dafür eigens konstruierten gläsernen Kolbens und Helmes in präziser Weise[2]) beschrieben.

Das die „*Annotationes*" des Valerius Cordus an Gehalt und Bedeutung hinsichtlich der Destillierkunst noch übertreffende Werk war das von Conrad Gesner in lateinischer Sprache wahrscheinlich schon um das Jahr 1550 herausgegebene Buch *Thesaurus* Euonymi Philiatri:

„*De remediis secretis. Liber physicus, medicus et partim etiam chymicus et oeconomicus in vinorum diversi saporis apparatu, medicis et pharmacopolis omnibus praecipue necessarius. Quem praeter haec qua antea prelo commissa fuere, quam plurimis fornacum figuris et auximus et illustravimus.* Tiguri 1552 — Lugduni 1557—1566 — Francof. 1578.

[1]) Carpobalsamum hießen die früher arzneilich gebrauchten Früchte von *Balsamea meccanensis* Gleditsch *(Balsamodendron Opobalsamum* Kunth).

[2]) „Eliciuntur haec olea per destillationem in arena, ita ut tusa aromata aut semina injiciantur in cucurbitam vitream luto intectam optime, una autem vice ad unc. iii injiciantur, et sint trita secundum capacitatem cucurbitae, infundatur deinde ad vi lib. aquae clarissimae, ac misceto diligenter. Pone deinde cucurbitam in capellam aptam fornaci et arena imple, et non attingat fundum, sed intersit arena. Cucurbitae impone alembicum vitreum, cujus rostrum desinat in stanneam vel ferream fistulam (stanno forte addendum) intus et foris illitam; ea fistula transeat in obliquum per vas quod habet in

Schon im Jahre 1555 erschien eine deutsche Bearbeitung dieses Buches unter dem Titel:

„Ein kostlicher theurer Schatz des Euonymus Philiatrus, darinnen behalten sind vil heymlicher gütter stuck der arzney, fürnemmlich aber die art und eygenschafften der gebrannten wasseren und ölen, wie man dieselbigen bereiten sölle: desgleychen yeder wasseren und ölen art und eygenschafft, nutz und brauch. Item alles mit schönen lieblichen figürlinen angezeigt unnd Item wie man mancherley weyn bereiten sölle, auch den abgestandenen durch hilff der gebrannten wasseren, gewürtzen unnd anderley materi widerumb helffen möge für die augen gestellt, ganz lustig, nutzlich und gůt allen Alchemisten, haushalten: insbesonders den Balbiererern, Apothekern und allen liebhaberen der Arztney. — Erstlich in Latin beschrieben durch Euonymum Philiatrum, unn newlich verteutscht durch Johannem Rudolphum Landenberger zu Zürich: vormals in Teutsche sprach niemals gesähen. Getruckt in Zürich bei Andrea und Jacobo den Gessneren gebrüder im jar als man zalt von Christi unseres Heylands geburt 1555."[1])

Im Jahre 1583 erschien, ebenfalls in Zürich, mit einem unveränderten Abdruck dieses Buches ein von Conrad Gesner geschriebener und nach dessen im Jahre 1565 erfolgtem Tode von Caspar Wolf in dem ursprünglichen lateinischen Texte herausgegebener, von Jacob Nüscheler ins Deutsche übertragener zweiter Teil dieses Buches unter folgendem Titel:

---

se aquam frigidam, ut inter destillandum egrediens cum oleo liquorum refrigeretur, claude juncturas accurate, madefacto papyro vel linteo et suppone exceptorium. Postea accende ignem lentum et vide ne nimium surgat et ebulliat in alembicum, quod in cucurbita continetur. Semina enim quaedam ut anisum propter raritatem substantiae suae, simulque viscosum largiter ebulliunt, ideo non statim alembicum imponere debemus, sed posteaquam bullas excitari videris et vaporem sursum ferri. Quod cum fiet depone alembicum et immisso bacillo agita, ita resolvetur in vaporem spuma, quae postea mediocri igne moderari, compesci et excitari potest. Quo facto impone rursus alembicum, et circumlutatio satis, ac destillari sine cessatione, donec conjeceris nullum amplius intus contineri oleum: quod visu et gustu statim percipies: nam cum gustu destillantes guttae non amplius resipient injecti aromatis saporem, desistendum est ne aroma fundo cucurbitae inhaereat et exuratur. Deinde segrega contentum in destillata aqua oleum optimum, quo potes artificio. Porro notandum est, quaedam ex his oleis aquae innatare, quaedam fundum petere." (De artificiosis extractionibus, vol. 2, fol. 226.)

[1]) Dieses berühmte Buch erlebte für mehr als ein Jahrhundert eine beträchtliche Anzahl von Nachdrucken und fand offenbar eine grosse Verbreitung. In englischer Übersetzung von Morvyng erschien es im Jahre 1559 unter dem Titel: *New book of distillation called the treasure of* Euonymus. London 1559, 1564—1565. Eine französische Übersetzung erschien im Jahre 1555 in Lyon.

Das von Gesner gewählte Pseudonym dürfte von *evonymus*, Spindelbaum oder Pfaffenhütchen und *philiatros*, φίλος ἰατρός, Freund der Arzneikunst hergenommen sein.

Ander Theil des Schatzes Euonymi von allerhand künstlichen und bewerten ölen, wasseren und heymlichen Arzneyen, sampt ihrer ordentlichen bereytung und dienstlichen Figuren. Erstlich zusammen getragen durch Herrn Doctor Cunrat Gesner, Demnach von Caspar Wollfen der Arzneyen Doctor. Zürich; in Latin beschrieben und in Truck gefertiget, jetzt aber newlich von Johann Jacobo Nüscheler Doctoren, in Tütsche Sprach vertolmetschet. 1583.

Im Vergleich mit dem etwa 50 bis 65 Jahre früher geschriebenen Destillierbuche Brunschwigs bekunden Gesners Schriften, besonders der zweite Teil, einen beträchtlichen Fortschritt in der Technik der Destillation und in der Kenntnis der destillierten Öle. Die erste deutsche Ausgabe vom Jahre 1555 enthält mehrere Kapitel „von den destillirten ölen" (S. 212—249) und von „Balsamen und anderen kostlichen krefftigen und artig zusammen gesetzten ölen" (S. 249—273). In diesen ist die Destillation einer Anzahl von Ölen mit Abbildung der Destilliergefäße beschrieben, so des Spikenblumen-(Lavendel-)öls, des Rosmarinöls, des Rautenöls, des Zimtöls, des Nelkenöls, des Muskatnußöls und „anderer gleichen stucken", sowie auch (S. 217 und 247) des Wacholder-Beeren- und -Holzöles durch *destillatio per ascensum* und durch *destillatio per descensum*. Von Gummiharzen und Harzen sind die destillierten Öle des Ammoniacums, der Benzoe, des Galbanums, des Ladanums, der Myrrhe, des Opopanax, des Styrax liquidus und calamita, des Mastix und des Terpentins beschrieben. Auch die Öle von Guajak- und Sandelholz und einiger anderer Hölzer und Rinden sind erwähnt (S. 244—247) und deren Destillation beschrieben.

Im zweiten im Jahre 1583 erschienenen Teile, der offenbar mehr eine bereicherte Neuausgabe des ersten ist, sind nahezu dieselben Gegenstände und Abbildungen enthalten.

Wie sehr indessen auch Gesner noch in den traditionellen Begriffen über die Natur der Destillationsprodukte befangen war, ergibt sich aus folgender in der Vorrede der ersten deutschen Ausgabe enthaltenen Anpreisung der Destillation als einer Kunst, mittels der aus den Arzneistoffen

„die aller reinest, edlest, krefftigst und durchtringest substanz, so die arzet nennen das fünfft wäsen (*quinta essentia*), von der unreinen, groben, yrdischen, unnützen und untaugliche substanz abgesünderet und ausgezogen werden."

Und weiter heißt es:

„demnach so findest du in diesem buche vergriffen die fürträfflichen und tugendreychen stuck und arznyen, so die künstler, arzet und Alchymisten

als sundere geheimnüssen und secret der natur, mit grossem fleyss verborgen und verhalten habend: als da sind die wohlriechenden wasser, die öl die aus kreüteren, gewächsen, blümen, früchten und wurzeln gezogen und separirt werden."

Auf eine bessere Kenntnis der destillierten Öle selbst läßt indessen folgende Angabe im ersten Bande (S. 103) schließen:

„Lass ordentlich destilliren in wärmer äschen, von der absünderung und scheidung des öls vom erdreych, so wirst du sähen von den selbigen materi, so auf diese art destillirt wirdt, ein feyn lauter, schön und klaar wasser und öl herabfliessen, welches in im hatt de lufft oder des luffts eigenschafft, und das wasser, das ist die substanz unn das wäsen, so das Element lufft und wasser in im hatt."

Die Verworrenheit der Begriffe über destillierte und durch fette Öle extrahierte aromatische Öle läßt sich indessen auch noch in Gesners wie in Cordus Schriften mehrfach wahrnehmen. So werden in dem als „destillierte Öle" bezeichneten Kapitel zuweilen drei bis vier Darstellungsweisen ein und desselben „destillierten" Öles beschrieben, darunter neben der angegebenen Bereitung durch Destillation auch die durch Abkochung oder Digerieren (Zirkulation) mit fetten Ölen, so z. B. für Rosenöl (pag. 224 und 236), für Lavendelöl (pag. 337), für Mairan, Myrrhen und andere Öle (pag. 332).

Auch empfehlen die Gesnerschen Anweisungen für die Destillation der Öle vielfach noch eine zuvorige Anfeuchtung des Pflanzenmateriales mit Weingeist *(aqua vitae)*. Die Öle werden als eine „feiste Feuchtigkeit" bezeichnet, welche den „Kräutern, Blüten und Wurzeln innewohnt". Solche Blüten, welche einen zarten Duft haben, wie Rosen, Jasmin etc., werden schichtenweise mit anderen völlig geruchlosen Blüten oder Blättern in die Destillierblase gepackt, damit diese das Aroma aufnehmen und an das Destillat leichter abgeben.

Neben manchen trefflichen Anweisungen enthalten Gesners Schriften auch Beschreibungen von Destillierweisen, welche den völligen Mangel einer klaren Unterscheidung zwischen aromatischen fetten und destillierten Ölen bekunden. So gibt Euonymus Philiatrus unter anderen folgende Anweisung für die Bereitung der destillierten Öle einiger Spezereien, namentlich aus Nelken, Muskatnuß, Macis, Benzoe, Storax, Myrrhe, Safran etc.:

„Die Specerei wird grob gepulvert, dann mit *aqua vitae* durchfeuchtet und in den gläsine retorte gethan und bei gelinder Wärme destillirt. Wenn das öl anfahrt zu fliessen, so nimm die materi der specereyen aus dem

kolben und thus in ein säcklin, welches wohl verbunde sye mit einem faden, und trucks aus under einer prässen. Also dass du beide bläch der prässen wohl heiss machest. Und also gebürt es sich das ausgetruckt öl destilliren, rectificiren und circuliren, damit auff diese weis das rein lauter öl werde geschieden von der groben yrdischen materi. Demnach mag man wohl widerumb die häpffen putrificiren und digeriren mit dem vorgemeltem *aqua vitae*, so von anderem abgesünderet worden. Unn zum letzten widerumb destilliren."

Hierbei wurde die Destillation im Beginne unterbrochen, und das mit ätherischem Öle durchdrungene fette Öl abgepreßt, und von diesem alsdann durch Destillation das ätherische Öl gesondert.[1])

Für die Gewinnung des ätherischen Öles von Blumen gibt Philiatrus folgende Anleitung:

„Die Blümen der Spicken oder des Lavender solt du eine kurze Zeyt lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein wasser in einem alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an ein warme statt an die Sonnen, so treybt es für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlich und dasselbe fleyssig behalten in einem gläsinen guttern[2]) wohl vermacht und verstopfet."[3])

Als letzter bedeutender Praktiker, Gelehrter und Schriftsteller zur Zeit der Herrschaft der Destillierbücher gilt der vielseitig gebildete neapolitaner Edelmann Giovanni Battista della Porta (geb. 1537, gest. 1615). Von dessen in 20 Büchern hinterlassenen Werken[4]) sind zwei „*liber de destillatione*" und „*liber de vinis*" für die Geschichte der destillierten Öle insofern von erheblicher Bedeutung, als Porta von allen seinen genannten allerdings älteren Zeitgenossen die klarsten Ansichten über die Destillation und die Destillationsprodukte hatte. Beide etwa um das Jahr 1563 geschriebenen Bücher zeichnen sich vor den ähnlichen Schriften seiner Vorgänger durch umfassendere Sach- und Literaturkenntnis und durch Originalität in Forschung und Darstellung aus.

Porta unterscheidet bestimmt und klar zwischen fetten, ausgepreßten und destillierten Ölen, beschreibt ihre Gewinnungs-

[1]) Ein köstlicher theurer Schatz etc. Ausgabe 1555, fol. 215—217.

[2]) Flasche.

[3]) Ein köstlicher theurer Schatz etc. Ausgabe 1555, fol. 222.

[4]) Jo. Baptistae Portae, Neapolitani, *Magiae naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Iam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt.* Romae 1563 — Antwerp. 1564 — Hanoviae 1619.

weise sowie die Destillation der aromatischen Wässer und die Trennung der flüchtigen Öle vom Wasser und die dafür dienlichen Geräte. Allein auch bei diesem selbständig denkenden und aufgeklärten Praktikanten ist die Bezeichnung Destillation noch der traditionelle Inbegriff mancherlei Absonderungs- und Extraktionsweisen von Pflanzenstoffen; ebenso verbleibt Porta noch bei der gemeinsamen Bezeichnung von Öl für einzelne hygroskopische Präparate z. B. *oleum ex salibus, oleum ex tartaro, oleum ex soda* etc.

Wie sehr indessen auch Portas Anschauungsweise über das Wesen der Destillation und über die dabei und durch Wärme herbeigeführten Vorgänge mit denen seiner Zeitgenossen in Einklang stand, bekundet die Vorrede zu dem zehnten Buche (pag. 367) „*De destillatione*" seiner „*Magiae naturalis libri*"[1]).

Diese und eine Anzahl anderer weniger bekannter Kräuter- und Destillierbücher des 16. Jahrhunderts waren damals die hauptsächlichen Handbücher für den Betrieb der Arzneikunde und der Herstellung der durch Destillation gewonnenen Wässer, Öle und weingeistigen Destillate. Sie hatten die zum Teil aus ferner Vorzeit überkommenen Arzneibücher *(Antidotaria)* zuerst ergänzt, später ersetzt. Der sich allmählich vorbereitende Übergang von den Destillierbüchern zu den Arzneibüchern, fortan *Dispensatoria* genannt, fand vorerst Ausdruck in dem Erscheinen einiger diesen Wandel bezeichnenden Werke. Dazu gehören

---

[1]) „Iam ad artes deventum est, et a distillatione duximus sumendum initium neotericorum inventum, res mira ultra mortalem sortem laudanda, non quae a sciolis et vulgaribus usurpari solet, nam verum esse corrumpunt, destruuntque sed ad causarum gnaris pertractata. Docet enim haec ars admirabilis, ut gravia corpora fiant spiritus et subliment et spiritus crascescant ac corpora evadant. Rerum vires, quae mole obrutae concultatae, suis veluti in loculis delitescentes puriores, tenuioris et absque ulla impurioris materiae accessione e plantis, metallicis, lapidibus et gemmis elicere, easque veluti non sua forte contentas, nobiliores in sublime educere, ac veluti in coelum sustollere, poterimus chymisticis organis plantarum virtutes investigare et melius quam veteres gustu. Quid igitur majus poterit excogitari. Natura est res producere, ac viribus dotare, artis est productas nobilitare, ac multiplicibus viribus ditare. Accedat lector φιλομαθής, a natura secretorum perscrutator, nam distillationes haudquaquam inglorius tractabit. Primo aquas et olea extrahemus, mox esse tincturas, elixires, sales et ejusmodi similia. Mistum quodammodo in elementa dissolvere, ac singula puriora reddere, varias et adversantes, suas facultates separare et elicere, ut ex voto uti possimus, aliaque, quae scisse et novisse non paenitebit."

als erster Anstoß das wohl älteste deutsche Arzneibuch von Ortolff Meydenberger[1]) und später die Schriften von Otto Brunfels (geb. 1488, gest. 1534),[2]) von Leonhard Fuchs (geb. 1501, gest. 1566)[3]) und von W. H. Ryff (lebte in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts).[4])

Obwohl die Destillierkunst durch Beobachtung und Erfahrung allmählich in Methoden und Geräten verbessert worden war, hatte in der Arzneikunst durch die von Paracelsus (geb. 1493, gest. 1541) angeregte Rückkehr zu chemischen Heilmitteln die Alleinherrschaft der destillierten Wässer nach und nach abgenommen. Damit verminderte sich die einstige Bedeutung der Kräuter- und Destillierbücher, und das Ansehen der „gebrannten Wässer" im Arzneiwesen. An ihrer Stelle aber gewannen die allmählich in Gebrauch kommenden destillierten (gebrannten) Öle größere Bedeutung und kamen als wesentliche Objekte der Destillation mehr und mehr zur Geltung; und das vorerst in dem Arzneiwesen und in der Apothekerkunst. Dies vollzog sich gleichzeitig mit dem Übergange der Destillierbücher zu den Arzneibüchern. Dieser Wandel fand gegen Ende des 16. Jahrhunderts statt und wird, obwohl längst vorbereitet, geschichtlich meistens mit dem Erscheinen des *Dispensatorium Noricum* des Valerius Cordus im Jahre 1546 identifiziert.

Cordus (geb. 1515, gest. 1544) hielt sich von Wittenberg aus besuchsweise öfter bei seinem Onkel, dem Apotheker Ralla, von 1532 bis 1560 Besitzer der Salomo-Apotheke in Leipzig, auf und scheint dort die Destillierkunst und die Anfertigung chemisch-pharmazeutischer Präparate mit Interesse betrieben zu haben. Auf Rallas Anregung und mit dessen Mithilfe sammelte Cordus bewährte Vorschriften zur Anfertigung destillierter Wässer und anderer pharmazeutischer Präparate, welche Ralla veröffentlichte.

Diese Kompilation, weit mehr aber seine Vorlesungen über die *Materia medica* des Dioscorides und seine im Jahre 1540 veröffentlichte „*Historia Plantarum*", hatten den Ruf des jungen

[1]) Ortolff von Bayrland. Arzneibuch. Hie fahet an eyn büchelin von manigerley Artzeney. Mainz 1485.

[2]) Spiegel der Arznei. Straßburg 1532. — Reformation der Apotheken. Straßburg 1536.

[3]) De componendorum miscendorumque medicamentorum ratione. 1549.

[4]) Reformirte deutsche Apothek. Frankfurt a. M. 1563.

Gelehrten begründet. Während seiner botanischen Streifzüge durch Deutschland scheint Cordus um das Jahr 1541 auch nach Nürnberg gekommen zu sein und dort in ärztlichen Kreisen verdiente Beachtung gefunden zu haben. Im Jahre 1542 beauftragte der Rat der Stadt Nürnberg ihn mit der Abfassung eines Dispensatoriums für die städtischen Ärzte und Apotheker. Cordus erfüllte diese Aufgabe mit Beihilfe seines Onkels Ralla und eines befreundeten, berufstüchtigen Apothekers, Caspar Pfruend in Torgau. Das Buch fand den Beifall des Nürnberger Rates und wurde im Jahre 1546, also zwei Jahre nach dem Tode des Cordus, in Nürnberg gedruckt.[1]) Die ersten beiden schnell aufeinander folgenden Auflagen tragen kein Datum. Erst die dritte Nürnberger Auflage trägt die Jahreszahl 1548. Das Buch schien als maßgebendes Arzneibuch allgemein Aufnahme zu finden und seine Originalausgabe sowie eine von Conrad Gesner mit Zusätzen versehene spätere Bearbeitung wurden vielfach nachgedruckt.

Dieses in Kürze „Dispensatorium Noricum" genannte, gewöhnlich, wenn auch nicht ganz mit Recht,[2]) als erstes deutsches Arzneibuch geltende Werk hat bis zu Ende des 17. Jahrhunderts Geltung behalten, obwohl es diese nach etwa 20 Jahren mit einem zweiten ähnlichen Werke, der Augsburger Pharmakopöe von Adolf Occo, teilen mußte.[3])

---

[1]) Pharmacorum omnium, *quae quidem in usu sunt*, conficiendorum ratio. *Vulgo vocant* Dispensatorium pharmacopolarum. *Ex omni genere bonorum authorum, cum veterum tum recentium collectum, et scholiis utilissimis illustratum. in quibus obiter, plurium simplicium, hactenus non cognitorum vera noticia traditur.* Authore Valerio Cordo. *Item de collectione repositione et duratione simplicium. De adulterationibus quorundam simplicium. Simplici aliquo absolute scripto, quid sid accipiendum, Ἀντιβαλλόμενα, id est, Succedanea, sive Quid, pro Quo. Qualem virum Pharmacopolam esse conveniat. Cum indice copioso.* Norimbergae, apud Joh. Petreium.

[2]) Siehe S. 61.

[3]) Pharmacopoea *seu* Medicamentarium pro Republica Augustana. Author Adolphus Occo. Augusta Vindelicorum 1564.

Auch von diesem Arzneibuch erschienen bis zum Jahre 1734 in steter Reihenfolge viele Nachdrucke und Neudrucke. Von diesen trugen spätere zum Titel den Beisatz „*reformata*", „*renovata et aucta*".

Der grosse und mehr als 1½ Jahrhundert dauerne Absatz dieser beiden Arzneibücher erklärt sich einerseits dadurch, dass sie an Stelle der veralteten *Antidotaria* und der die Anforderungen der erweiterten Arzneikunst nicht mehr befriedigenden Destillierbücher für die Praxis zweckdienlichere, umfassendere Kompilationen darboten, und andererseits durch die im Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts schnell zunehmende Begründung von Apotheken.

Die Richtig-
ste Ordnung/ist
ein jedes an seinen
Orth/
Verhüttet viel
Schaden/vnd giebt
gute Förderung.
Ubi non ordo.
Ibi confusio.
M.DC.XXIX.
LABOR ET VIGILANTIA MULTUM
CR
L. Kilian. Schalpsit.
HB. Invent. 1629.

Fig. 3.

Ungeachtet der während des 16. Jahrhunderts herrschenden und noch weit in das 17. Jahrhundert reichenden Unklarheit und Verworrenheit über das Wesen der Destillationsprodukte und der destillierten Öle, gewannen die Darstellung und allmählich auch ihr Gebrauch in der Arzneikunst, in den Gewerben, sowie auch im Haushalt mehr und mehr Boden. Unter den ärztlichen Laboranten und Schriftstellern scheint der in Andernach im Jahre 1487 geborene und im Jahre 1574 als Professor der Medizin in Straßburg gestorbene Johann Winther[1]) sich besonders durch die mit Interesse und Sorgfalt betriebene Gewinnung einer größeren Anzahl der gewöhnlichen destillierten Öle verdient gemacht zu haben.

Überhaupt fand die Destillation aromatischer Wässer und Öle von nun an hauptsächlich in Apothekerlaboratorien statt, wo auch die Destilliergeräte im Laufe der Zeit mancherlei Verbesserungen erfuhren.[2])

Für das geschichtliche Studium der Einführung der destillierten Öle in Arzneiwesen, Gewerbe und Handel sind daher außer den genannten Nürnberger und Augsburger Pharmakopöen fortan die maßgebenden Arzneibücher und noch mehr die vom 16. Jahrhundert an eintretenden städtischen Taxordnungen für den Betrieb des Arzneiwaren- und Spezereihandels zuverlässige Auskunftsquellen, wie das in neuerer Zeit die Preislisten des Großhandels und der Fabrikanten sind.

Auf Grundlage dieser Dokumente[3]) haben die früher bekannten, meistens noch im Gebrauch gebliebenen ätherischen Öle im

---

[1]) Guintheri Andernacei *Liber de veteri et nova medicina tum cognoscenda tum facienda.* Basiliae 1571.

[2]) Das auf S. 63 stehende Faksimile des Titelblattes eines solchen Apothekerbuches der *Res publica Gorlicensis* vom Jahre 1629 ist charakteristisch durch das auf ihm hervortretende Überwiegen der Destillier- und Zirkulationsgeräte, sowie durch den Ausdruck des in den alten Apothekenlaboratorien waltenden Ordnungssinnes.

[3]) Die, ausser den zuvor genannten Destillierbüchern, für diese übersichtliche Zusammenstellung berücksichtigten Arzneibücher sind die Ausgaben des *Dispensatorium Noricum* aus den Jahren 1546, 1552, 1559, 1563, 1580, 1589, 1592 und 1612, die der *Pharmacopoea Augustana* aus den Jahren 1580, 1597 und 1640, und das *Dispensatorium Brandenburgicum* vom Jahre 1698.

Von der großen Anzahl städtischer Taxordnungen sind dafür besonders herbeigezogen die der folgenden Städte: Berlin 1574 — Frankfurt a. M. aus den Jahren 1582, 1587, 1668, 1710 — Nürnberg aus den Jahren 1552, 1613,

Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts in folgender Zeit, wenn nicht die erste Verwendung, so doch die erste gesetzlich bekundete Einführung in den Handel gefunden.

Von destillierten Ölen waren in Gebrauch:[1])

Bis zum Anfange des 16. Jahrhunderts:

Benzoeöl, Calmusöl, Cedernholzöl, Costusöl, Mastixöl, Rosenöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Spiköl, Terpentinöl, Wacholderholzöl, Weihrauchöl, Zimtöl.

Dazu kamen:

Vom Jahre 1500 bis 1540:

Aloeholzöl, Angelicaöl, Anisöl, Cardamomöl, Carpobalsamöl,[2]) Cubebenöl, Feldkümmelöl, Fenchelöl, Kümmelöl, Libanotisöl, Liebstöckelöl, Macisöl, Muskatnußöl, Pastinaköl, Pimpinellöl, Pfefferöl (von *Piper nigrum*), Sellerieöl, Sandelholzöl, Wacholderbeeröl, Wacholderteeröl (*Oleum cadinum*).

Vom Jahre 1540 bis 1589:

Alantöl, Ammoniakgummiöl, Andornöl (*Marrubium vulgare*), Animeöl, Asafoetidaöl, Basilicumöl, Bdelliumöl, Bergmelissenöl (*Melissa Calamintha*), Bergthymianöl (*Thymus Acinos*), Bernsteinöl, Citronenöl, Corianderöl, Costiveröl, Dillöl, Dostenöl, spanisches Dostenöl, Elemiöl, Galbanumöl, Galgantöl, Guajakholzöl, Kamillenöl, römisches Kamillenöl, Krauseminzöl, Ladanumöl, Lavendelöl, Limonenöl, Löffelkrautöl, Lorbeeröl, Marumverumöl, Mairanöl, Melissenöl, Menthaöle, Möhrensamenöl, Mutterkrautöl (*Matricaria Parthenium*), Mutterkümmelöl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Opopanaxöl, Petersilienöl, Pfefferöl (von *Piper longum*), Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), Poleiöl, Pomeranzen-

---

1624, 1644, 1652 — Worms 1582 — Straßburg 1586 — Wittenberg 1599, 1632 — Halberstadt 1607, 1697 — Halle 1643, 1700 — Ulm 1649 — Bremen 1644, 1664 — Dresden 1652 — Leipzig 1669, 1689, 1694.

[1]) Einzelne Öle, welche ihrer giftigen Eigenschaften halber von dem freien Verkehr ausgeschlossen waren, wie z. B. Bittermandelöl, Kirschlorbeeröl etc. sind aus den Taxen, und da sie arzneiliche Verwendung damals noch nicht fanden, auch aus den Arzneibüchern ausgeschlossen. Die beiden genannten Öle waren aber schon vor der Mitte des 16. Jahrhunderts bekannt, Bittermandelöl, wahrscheinlich nur vereinzelt, schon im Mittelalter. Öle tierischen Ursprungs sind in diesem Verzeichnis unerwähnt geblieben.

[2]) *Carpobalsamum* sind die früher arzneilich gebrauchten Früchte von *Balsamea meccanensis* Gleditsch (*Balsamodendron Opobalsamum* Kunth).

schalenöl, Rainfarnöl, Quendelöl, Rautenöl, Rhodiumholzöl, Safranöl, Sagapenöl, Sandaracöl, Sassafrasöl, Schwarzkümmelöl, Storaxöl, Tacamahacöl, Thymianöl, Veilchenwurzelöl, Wermutöl, Ysopöl, Zittwerwurzelöl.

Vom Jahre 1589 bis 1607:

Kerbelrübenöl (*Chaerophyllum bulbosum*), Pfefferminzöl, Sadebaumöl, weißes Senföl, Sesiliöl, Zittwerblütenöl.

Vom Jahre 1607 bis 1652:

Ingweröl, Lebensbaumöl, Marienblattöl (*Tanacetum Balsamita*).

Vom Jahre 1652 bis 1672:

Bärenklauöl (*Heracleum Sphondylium*), Cascarillöl, Cypressenöl, Gartenkerbelöl (*Anthriscus cerefolium*), Kunigundenkrautöl (*Eupatorium cannabinum*), schwarzes Senföl.

Vom Jahre 1672 bis 1708:

Baldrianwurzelöl, Bergamottöl, Beifußöl, Buchsbaumöl, Meisterwurzelöl, Neroliöl, Templinöl (*Pinus Pumilio*).

Vom Jahre 1708 bis 1730:

Bittermandelöl, Cajeputöl.

Mit dem Übergange des Betriebes der Destillierkunst in die Apothekenlaboratorien, oder auch infolge des von neuem überhandnehmenden Strebens nach Metallveredlung und der Auffindung des seit Jahrhunderten gesuchten *lapis philosophorum*, trat zu Anfang des 17. Jahrhunderts ein Wandel in der Richtung alchemistischer Tätigkeit ein. An Stelle der Destillieröfen traten mehr und mehr die Schmelz- und Sublimieröfen, und die Forschung wandte sich wieder den mineralischen und metallischen Stoffen zu, um das edle Gold und die in den organischen Gebilden vergeblich gesuchte Panacee für die Erhaltung der Jugend und der Gesundheit in jenen zu suchen.

Die seit Jahrhunderten unternommenen Versuche, gewöhnliche Metalle in Gold umzuwandeln, und das Suchen nach einer *Quinta essentia* durch die Trennung des „Subtilen und Geistigen“ vom „Groben und Irdischen“ durch Destillation und Sublimation, führte die chemische Forschung unausgesetzt zu falschen Schlußfolgerungen. Der Plan und die Ausführung der alchemistischen Arbeiten, ihr Endzweck und die Erklärung der dabei stattfindenden Vorgänge waren vielfach von irrigen Doktrinen geleitet. Die Ergebnisse waren dementsprechend unsicher und oftmals Sache des Zufalls, und das chemische Wissen ein Truggebäude ohne inneren Zusammenhang. So erheblich auch die Summe der

Fortschritte während des 16. und 17. Jahrhunderts erscheinen mag, so waren sie nur in empirischer Weise gewonnene unfertige Glieder für eine spätere Gestaltung der Chemie. Zu diesen gehörten auch manche in der Folge sehr nützlich gewordene chemische Präparate und destillierte Öle. Wie man in jenen als höchste und letzte Potenz in den Gebilden der Natur die Herstellung des *lapis philosophorum* suchte, so hoffte man auch in diesen die *quinta essentia* als wahre Panacee für Wiederherstellung der Gesundheit und Lebensverlängerung zu finden. Jede klare Vorstellung über die Natur der destillierten Öle fehlte. Glaubten doch Philipp Ulstad und andere aufgeklärte Forscher und Laboranten des 16. Jahrhunderts in dem Weingeist diese *quinta essentia* gefunden zu haben. Jeder wirkliche oder scheinbare Erfolg spornte nicht nur die Spagyriker und Alchemisten, zu denen damals auch die Mehrzahl der ärztlichen und pharmazeutischen Laboranten gehörte, zu rastlosem Nachjagen nach dem vermeintlich nahezu erreichten Phantome an, sondern festigte auch den traditionellen Glauben an die Existenz jener imaginären Potenzen.

Bei dem eifrigen Betriebe und den mancherlei Fortschritten der Destillierkunst während des 16. Jahrhunderts verblieb indessen das Verständnis für die Natur der erhaltenen Produkte im Banne überkommener doktrinärer und theosophischer Ansichten. In diese Zeit fielen dann die tiefen Schatten hinein, welche die Schrecken des dreißigjährigen Krieges auf das kulturelle und geistige Leben Deutschlands warfen. Diese Deutschland vor allen Ländern schwer heimsuchenden Religionskämpfe zerstörten Wohlstand und Gedeihen und lähmten für nahezu ein Jahrhundert das wissenschaftliche und gewerbliche Leben der Nation. Überkommenes Wissen und Können in Künsten und Gewerben ging vielfach verloren. Aberglaube und die spagyrische Kunst erstarkten von neuem, und die abstrakte Alchemie erlebte, gleich ihrer ersten Blütezeit in der arabischen Welt, ihre letzte Fruchtreife im christlichen Zeitalter.

Während in jenen Zeiten in Europa und besonders in Deutschland die destillierten Wässer hauptsächlich als Arzneimittel angewandt wurden, war in Asien der Gebrauch wohlriechender Drogen tierischen und pflanzlichen Ursprungs und

daraus hergestellter Wässer oder damit imprägnierter fetter und vereinzelter ätherischer Öle bei religiösen Zeremonien und zu Parfümeriezwecken ziemlich verbreitet. Interessante Angaben hierüber finden sich in den „Ain-i-Akbari“, den Annalen des Kaisers Akbar (1542—1605), die gegen Ende des 16. Jahrhunderts von seinem Historiographen Abul Fazl in persischer Sprache geschrieben sind[1]).

Aloeholz, das früher eine grosse Rolle spielte, wurde zerkleinert in die Erde gegraben, wobei das minderwertige verfaulte, während der harzreichere Anteil, das reine Aloeholz, übrig blieb. Es diente mehrfachen Zwecken: als Arznei, zum Parfümieren und Räuchern, als insektenvertreibendes Mittel u. a. Das Öl des Holzes, *Chuwah* genannt, wird destilliert, indem das zerkleinerte Holz mit Wasser in eine Tonflasche gegeben wird, deren Hals mit einem zweiten, mit Wasser beschickten Gefäß verbunden wird. Ein gelindes Feuer treibt das Öl in die Vorlage über, das zur Entfernung des rauchigen Geruchs mehrere Male (je öfter, desto besser) mit Wasser gewaschen wird. Über die Geschichte des Rosenöles, das seinen Weg über Persien nach Indien fand, wird berichtet, das die Gemahlin des Kaisers Jehanger in den mit Rosenwasser gespeisten Kanälen der kaiserlichen Gärten auf der Oberfläche eine dünne Haut wahrnahm, die sie sammeln ließ. Dem abgeschöpften wohlriechenden Öl gab sie den Namen ihres Gemahls *Atr-i-Jehángiri.* Andere Wässer, so aus Orangen- und Jasminblüten dargestellte, werden unter dem Sammelnamen *Araq* zusammengefaßt. Den Riechgräsern *Andropogon Schoenanthus, A. muricatus* und *A. laniger* begegnen wir unter den Namen *Rus* und *Abir Izkhir.* Von Harzen werden als bekannt erwähnt Storax, Benzoe, Weihrauch und Ladanum. Dieses wird richtig als ein aus „cyprischen und chiotischen Bäumen“ (*Cistus*) gewonnener Körper beschrieben. Außerdem wird es aus den Bärten von Ziegen gewonnen, die Cistusblätter gefressen haben; diese Qualität gilt als die beste.

Der Campher soll zuerst in einem nicht weit von Ceylon gelegenen Lande gefunden worden sein. Auch ein mit Campher parfümiertes Surrogat war bekannt, durch das „gewissenlose Leute sich auf Kosten anderer bereicherten“. Auch der Borneocampher war hochgeschätzt.

---

[1]) David Hooper, Die Wohlgerüche bei den Moguls. Calcutta Review, Oktober 1904. — Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1905, 82.

Von untergeordneter Bedeutung erscheinen die außerhalb Indiens gewonnenen Riechstoffe Veilchenwurzel, Wurmsamen und Patchouliblätter.

Von tierischen Wohlgerüchen werden erwähnt Ambra, Zibet und Moschus.

Damals war in Deutschland alles Sinnen und Trachten auf die künstliche Herstellung des Goldes gerichtet, und das 17. Jahrhundert war dort reicher an Goldmachern als die beiden vorhergegangenen. Manche Fürstenhöfe, an denen Geldnot herrschte, waren die fruchtbaren Böden, auf welchem Adepten und Spagyriker die geheime Kunst betrieben. Von diesen aber erzielten nur sehr wenige praktische Erfolge, wie das dem vermeintlichen Goldmacher Böttger (geb. 1685, gest. 1719) gelang, der anstatt Gold die Kunst des Porzellanmachens erfand. Auf chemischem Gebiete vollbrachte das 17. Jahrhundert mit seiner allgemeinen Verarmung und Zerfahrenheit im wissenschaftlichen und praktischen Verkehr nur wenig. Fürsten, Gelehrte und Ärzte und alle Klassen der damaligen gebildeten Welt waren offene oder geheime Anhänger und Gläubige des Phantoms der Transmutation der Metalle.

Dieses alles andere chemische Forschen überwuchernde und zurückdrängende Streben scheint in Deutschland auch für die Destillierkunst eine längere Stagnation herbeigeführt zu haben. Sie wurde im Laufe des 17. Jahrhunderts nur von wenigen fern von dem Kriegsgetümmel auf deutschem Boden wirkenden Forschern und Laboranten gepflegt. Diese waren besonders Joh. Baptista van Helmont in Brüssel (geb. 1577, gest. 1644), Johann Rudolf Glauber in Amsterdam (geb. 1604, gest. 1668), Nicolas Lemery in Paris (geb. 1645, gest. 1715) und Wilhelm Homberg in Paris (geb. 1652, gest. 1715).

In dieser Zeit wurden auch dem Wasser in der Destillierblase Salze zugesetzt, z. B. Kochsalz, Pottasche, Alaun, Weinstein. Das Wasser sollte dadurch schwerer werden, sodaß die Pflanzenteile sich nicht so leicht auf den Boden festsetzen und festbrennen könnten. Jedenfalls fand man auch, daß dadurch in manchen Fällen eine Erhöhung der Ausbeute eintrat. Der von Glauber empfohlene Salzsäurezusatz muß dagegen als eine Verirrung bezeichnet werden.

Auch mit diesen vermeintlichen Verbesserungen verblieb die Destillierkunst am Schlusse des für sie im allgemeinen sterilen 17. Jahrhunderts auf dem Boden empirischen Experimentierens. Ebensowenig wurde sie gefördert durch die zu Ende des Jahrhunderts von J. J. Becher (geb. 1635, gest. 1681) begründete und von G. E. Stahl (geb. 1660, gest. 1734) vervollständigte, das gesamte chemische Wissen für mehr als ein Jahrhundert beherrschende Phlogistontheorie. War diese letzte große Übergangsperiode der theoretischen Chemie auch eine geistvolle und fruchtbare, ihre zu Ende des 18. Jahrhunderts eintretende Reformation wohl anbahnende, so fehlte ihr für die Aufklärung der Zusammensetzung der ätherischen Öle jede Grundlage. Waren doch selbst die elementaren Bestandteile der Luft und des Wassers, ja die Natur der Elemente der Erd- und Mineralgebilde bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts erst teilweise ermittelt.

Mit der Vervollkommnung und der allgemeinen Benutzung der Destillationsgeräte in den Apothekenlaboratorien nahm die Technik der Destillation aromatischer Pflanzenstoffe und die Herstellung der Destillationsprodukte im Laufe des 18. Jahrhunderts wieder neuen Aufschwung. Die destillierten Öle wurden in größeren Mengen und wohl auch in besserer Qualität dargestellt, und ihre Verwendung nahm nicht nur im Arzneiwesen, sondern auch im Haushalt und in den Gewerben zu. So waren beispielsweise nach Auskunft der vorhandenen Literatur und später der Spezerei- und Arzneiwaren-Taxen deutscher Städte im Jahre 1500 ungefähr 13 destillierte Öle bekannt, im Jahre 1540 34 und im Jahre 1589 schon etwa 108. Das *Dispensatorium Noricum* des Valerius Cordus führte in seiner ersten Ausgabe im Jahre 1543 3 destillierte Öle auf, in der Ausgabe vom Jahre 1552 5, vom Jahre 1563 6 und in der Ausgabe vom Jahre 1589 56 destillierte Öle. Im Jahre 1708 waren ungefähr 120 destillierte Öle in den damaligen Taxordnungen aufgeführt.

Die Reindarstellung einer Anzahl wohlriechender destillierter Öle, und die Fertigkeit durch geeignete Mischung aus ihnen angenehme Wohlgerüche herzustellen, trugen nicht nur zur Verbesserung der Gewinnungs- und Destillierweisen der Öle, sondern auch zu ihrer vermehrten Benutzung bei. Die langsam erwachsende

Industrie der Öldestillation, wie sie nach beiläufigen Angaben in einigen der zuvor erwähnten Destillierbücher für Lavendel- und Rosmarinöl in der Provinz von Frankreich (Provence) schon im 15. und 16. Jahrhundert bestanden zu haben scheint,[1]) schuf wohl auch die ebenso allmählich erstehende Industrie der Parfümerien. Wie das „Ungarische Wasser", ein weingeistiges Destillat von frischem Rosmarin,[2]) im 16. Jahrhundert, und der „Karmeliter Geist", ein weingeistiges Destillat von Melisse und Lavendel,[3]) im 17. Jahrhundert als die ersten Anfänge dieser Industrie gelten können, so gab die um das Jahr 1725 durch Johann Maria Farina in Köln eingeführte, nicht nur durch die treffliche Kombination pflanzlicher Wohlgerüche, sondern auch durch die Güte der dafür verwendeten destillierten Öle erfolgreiche *Eau de Cologne*-Fabrikation die Anregung für die Herstellung mehrerer Öle[4]) von bester Qualität. Diese Vorläufer in der Parfümerie-Kunst schienen bald allgemeinere Wertschätzung gefunden zu haben, infolgedessen sie allmählich zu der schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts hoch entwickelten Parfümerie-Industrie emporwuchs.

Mit der zunehmenden Wichtigkeit der destillierten Öle und ihrer allgemeineren Verwendung trat man im Laufe des 18. Jahrhunderts auch der Erkenntnis ihrer Natur und Bestandteile näher. Der im Anfange des 18. Jahrhunderts an der Universität zu Leiden als Lehrer der Medizin, der Botanik und der Chemie tätige, ausgezeichnete Gelehrte Hermann Boerhave (geb. 1668, gest. 1738) stellte in seinem um das Jahr 1728 verfaßten Lehrbuche der Chemie[5]), der vollständigsten und klarsten Darstellung des gesamten chemischen Wissens seiner Zeit, den Lehrsatz auf, daß die flüchtigen Öle aus zwei Elementen beständen, einem gröberen harzartigen, in Wasser unlöslichen Teile (*mater*) und

[1]) Siehe S. 51.

[2]) Siehe S. 33.

[3]) Siehe Geschichte des Lavendel- und Spiköles.

[4]) Siehe Geschichte des Melissenöles.

[5]) *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis,* Hermannus Boerhave. *Tomus primus, qui continet historiam et artis theoriam. Tomus secundus, qui continet operationes chemicas.* Lugduni Batavorum 1732 — Londini 1732, 1735 — Parisii 1732, 1733, 1753 — Lipsiae 1732 — Basiliae 1745 — Veneti 1745, 1759.

einem höchst subtilen, kaum wägbaren, ätherischen, an sich vielleicht gasförmigen Teile (*spiritus rector*). Von dem ersteren Teile nahm man an, daß er allen destillierten Ölen gemeinsam und an sich einheitlich sei, daß die charakteristischen Geruchs- und Geschmacksunterschiede der verschiedenen Öle aber durch den zweiten Bestandteil, den jedem Öle eigenartigen „*spiritus rector*" bedingt, und daß dieser wasserlöslich und das wesentliche und charakteristische Prinzip der Öle sei, welches ihnen und den destillierten Wässern Geruch, Geschmack und Wirksamkeit erteile. Die durch Luft- und Lichtzutritt erfolgende Veränderung resp. Verharzung der flüchtigen Öle schrieb man, in Übereinstimmung mit dieser Theorie, dem Entweichen des „*spiritus rector*" zu.[1])

Diese Anschauungsweise steht wohl in ursächlicher Beziehung zu dem durch das ganze Mittelalter und bis zum 17. Jahrhundert waltenden Glauben an die subtilen Eigenschaften und Wirkungsweise der aromatischen Pflanzenstoffe und ihrer Wasserdestillate (gebrannte Wässer). Bei der Annahme der Wasserlöslichkeit des „*spiritus rector*" mußten diese Destillate die wirksamen und heilkräftigen Prinzipien der flüchtigen Pflanzenaromata in höchster Potenz enthalten. Boerhaves Lehrsatz über die dualistische Konstitution der flüchtigen Öle fand daher als der schließlich rationellste Aufschluß für den Jahrhunderte langen Glauben an die wunderbare Heilkraft der „gebrannten Wässer", und als ein vollgültiger Beleg für ihre Beibehaltung in der Heilkunst allgemeine Annahme. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenklatur im Jahre 1787 wurde daher der *spiritus rector* noch als zutreffend anerkannt und unbeanstandet als *arome* bezeichnet.

Die ersten Chemiker, die in ihren Schriften die Ansicht über die dualistische Natur der flüchtigen Öle verließen und zu der Annahme zurückkamen, daß Geruch und Geschmack ihnen im Ganzen zukomme, waren der Professor der Medizin

---

[1]) „In hoc autem oleo essentiali rursus subtilissimus, volatilis, paucus, acerrimus, vix ponderandus, spiritus iterum complectitur illud omne, quod huic toti oleo dabat hanc vim; eoque ablato nihil in oleo . . . . Inquisivi in pondus spirituum, invenire non potui est." (Boerhaves *Elementa chemiae*) Tom. 2, p. 124—131.)

in Halle F. A. C. Gren[1]) und der ausgezeichnete Chemiker Ant. François de Fourcroy[2]) in Paris, von denen der erstere im Jahre 1796, der letztere im Jahre 1798 die Unhaltbarkeit der Ansicht Boerhaves dartaten. Auch einer der bedeutendsten medizinischen und chemischen Forscher seiner Zeit, der Professor Friedrich Hoffmann in Halle (geb. 1660, gest. 1743), ein Zeitgenosse Boerhaves, der die flüchtigen Öle mit großer Sorgfalt dargestellt und beobachtet hat,[3]) schloß sich dessen Ansichten nicht ohne Vorbehalt an. Hoffmann, ein vielseitiger und unbefangener Forscher und Schriftsteller, war sich über die Natur und Bestandteile der Öle indessen noch ebensowenig klar wie seine Zeitgenossen. Er unterschied durch Auspressung, durch „*destillatio per ascensum*“ und „*per descensum*“[4]) erhaltene Öle und hielt den „Schwefel“ für ein Grundprinzip der Öle, von denen die bituminösen und empyreumatischen am reichsten an Schwefel wären.[5]) Auch glaubte er die Farbe und den Geruch der Öle durch den größeren oder geringeren Schwefelgehalt bedingt.

Von Interesse dürfte aus der eingehenden Behandlung der flüchtigen Öle in Hoffmanns Laboratorium und in seinen Werken unter anderem die von ihm zuerst gewonnene Ansicht sein, daß der bis dahin für ein flüchtiges organisches Salz gehaltene Campher ein geronnenes ätherisches Öl sei,[6]) sowie die von ihm gemachte Wahrnehmung, daß die meisten im damaligen Handel befindlichen destillierten Öle mit Terpentinöl, *Oleum vini*,

---

[1]) Grens Grundriß der Chemie nach den neuesten Entdeckungen entworfen und zum Gebrauch akademischer Vorlesungen eingerichtet. Halle 1796. Bd. 2, S. 217.

[2]) Annales de chimie 25 (1798), 232 und Fourcroy, *Système des connaissances chimiques.* Paris 1801.

[3]) Frederici Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Denuo revisa correcta et aucta. In sex tomos distributa.* Genevae 1740—1761 — Veneti 1745, 17 Volumina — Neapel 1753, 25 Volumina.

[4]) „*Destillatio per ascensum*“ entspricht der jetzt allgemein gebräuchlichen Destillationsweise, bei der die Dämpfe im Destillationsgefäß aufwärts steigen und oberhalb abgeleitet werden. Bei der „*destillatio per descensum*“ werden die Dämpfe gezwungen, abwärts durch das Destillationsmaterial zu gehen, um in das unter dem Destilliergefäß stehende Auffangegefäß zu gelangen. (Siehe Geschichte der Destillierweisen und der Destilliergeräte.)

[5]) *Ibidem.* Tom 4. Liber 1, p. 449—451.

[6]) *Ibidem.* Liber 72. *Observatio* 13, p. 44—50.

Alkohol und fetten Ölen verfälscht seien.[1]) Auch ermittelte Hoffmann die Ausbeute vieler Vegetabilien an ätherischen Ölen[2]) und das spezifische Gewicht der meisten damals gebräuchlichen Öle.[3])

Zu Anfang des 18. Jahrhunderts galt die Destillation als eine bekannte und allgemein geübte Laboratoriumarbeit. Das damalige Interesse wandte sich besonders der Ermittlung der Ausbeute an ätherischem Öle aus den Vegetabilien und den Eigenschaften der Öle zu. Dazu hatte wohl die von Glauber befürwortete Destillation und die Rektifikation zur Entfärbung und Auffrischung durch Alter dunkel gewordener Öle mittels verdünnter Salzsäure Anregung gegeben.

Den Ansichten Glaubers[4]) und seiner Zeitgenossen trat Friedr. Hoffmann entgegen; er erklärte die Benutzung des *spiritus salis*[5]) oder der verdünnten Schwefelsäure[6]), oder den Zusatz von Pottasche, Weinstein und Alaun[7]) für die Destillation der Öle für zwecklos, billigte aber den des Kochsalzes. Er motivierte diesen Brauch durch die Erklärung, daß es „sehr richtig sei, Salz bei der Destillation hinzuzusetzen, weil es die Trennung der Ölteilchen befördere und Fäulnis verhindere. Ferner mache es das Wasser schwerer, sodaß das Pflanzenmaterial nicht zu Boden sinkt und anbrennt; endlich reinige Salz das Destillat.“[8])

Auch kehrte man bei manchen Pflanzenstoffen, z. B. bei Wacholderbeeren, Wermut, Salbei und anderen Kräutern, zu

---

[1]) Frederici Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Denuo revisa correcta et aucta. In sex tomos distributa.* Genevae 1740-1761 — Veneti 1745, 17 Volumina — Neapel 1753, 25 Volumina. Liber 67. *Observatio* 2, p. 9—11.

[2]) *Ibidem.* Liber 65. *Observatio* 1, p. 1—9. „*De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda.*“

[3]) *Ibidem.* Liber 72. *Observatio* 8, p. 27—30. „*Gravitas specifica oleorum.*“

[4]) Johanni Rudolphi Glauberii *Furni novi philosophici.* Lugduni Batavorum 1648 — Amstelodami 1648 — Prag 1700. Pars 1, p. 35, 36 et 41, et pars 3, p. 30.

[5]) *Ibidem.* Pars 1, p. 36. Rohe, durch Destillation von Kochsalz mit Alaun oder Schwefelsäure bereitete Salzsäure.

[6]) Crells Chem. Journ. 3 (1780), 30. — Pfaffs System der Materia medica. 1815. Bd. 4, S. 50.

[7]) Glauberii *Furni novi philosophici.* Lugduni Batavorum 1648 — Prag 1700. Pars. 1, p. 38 et pars 3, p. 31.

[8]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica. Supplementum secundum.* Genève 1760. Pars 1, p. 730.

dem im 15. und 16. Jahrhundert üblichen Verfahren der zuvorigen Gärung der Vegetabilien, zuweilen unter Zusatz von Honig und Hefe,[1]) oder zur zuvorigen Durchfeuchtung mit Weingeist[2]) zurück. Gewiß erreichte man damit eine größere Ausbeute an weingeisthaltigem Öle, ohne daß man diese Verdünnung des Destillates durch Alkohol zu erkennen schien.

Die „absteigende Destillation“ (*destillatio per descensum*) wurde von Hoffmann für die Bereitung einzelner spezifisch schwerer Öle, wie Zimt- und Nelkenöl, als die bessere Destillierweise wohl in dem Glauben empfohlen, daß die hierdurch dunkelfarbigen, vermeintlich schwefelreicheren Öle, gehaltvoller und besser seien.[3])

Mit der Zunahme des Gebrauches der destillierten Öle stellten sich von der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts an auch für diesen Zweig der Laboratoriumindustrie weitergehende Handelsinteressen ein. Es galt nicht nur gute, sondern auch gewinnbringende Produkte in besser konstruierten Destillierblasen herzustellen. Zur Anleitung dafür erschienen neuere „Destillierbücher“,[4]) welche mit denen früherer Zeit wenig mehr als diesen Titel gemein hatten, und welche nicht nur der Destillation „gebrannter Wässer“ allein, sondern mehr der der flüchtigen Öle und zum Teil auch des Weingeistes galten. Damit aber stellte sich auch

---

[1]) Berlinisches Jahrbuch für Pharmacie 1804, 380.

[2]) Demachy, Laborant im Großen, oder die Kunst die chemischen Producte fabrikmäßig zu verfertigen. Aus dem Französischen übersetzt, mit Zusätzen versehen von Samuel Hahnemann, der Arzneikunde Doctor und Physikus des Amtes Gommern. Leipzig 1784 S. 238.

[3]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica.* Tom. 4. *Observationum selectiorum libri.* 1717. Liber 1, p. 449—451. — *Supplementum secundum.* 1760. Pars 1, p. 730.

[4]) Von diesen waren die bedeutenderen:

Die zum allgemeinen Gebrauch wohl eingerichtete Destillirkunst. Auch die Bereitung verschiedener destillierter Wässer und Öle. Von G. H. Burghart. Breslau 1736. — Neue Auflage mit vielen Zusätzen von J. Christian Wiegleb. 1754.

Das Brennen der Wasser, Öle und Geister. Wohleingerichtete Destillierkunst und neue Zusätze. Von G. H. Burghart. Breslau 1748.

Traité raisonné de la distillation, ou la distillation réduite en principes avec un traité des odeurs. Par *Dejean.* Paris 1753. — Deutsche Ausgabe, Altenburg 1754.

Traité des odeurs, Suite du traité de la distillation. Par *Dejean.* Paris 1764.

das wissenschaftlich interessante und geschäftlich wichtige Problem der möglichst größten Ausbeute der Pflanzenstoffe an Öl ein.

Nach dem Vorgange von Johann Winther[1]), von Boerhave und Fr. Hoffmann richteten sich die Arbeiten über destillierte Öle im Laufe des 18. Jahrhunderts unter anderem auf die Ermittlung des Ergebnisses der Destillation der gangbaren aromatischen Pflanzenstoffe an Öl. In dieser Richtung waren die Arbeiten des Professors der Medizin, Botanik und Chemie an der Universität zu Frankfurt a. d. Oder, Joh. Friedr. Cartheuser (geb. 1704, gest. 1769),[2]) des Berliner Apothekers Caspar Neumann (geb. 1683, gest. 1737)[3]) und der Pariser Apotheker Claude Joseph Geoffroy, (geb. 1685, gest. 1752) und Guillaume François Rouelle (geb. 1703, gest. 1770),[4]) von besonderem Werte.

Diese ermittelten durch sorgfältige, allerdings nur mit einfachen Destillierapparaten und im kleinen Maßstabe angestellte Destillationen die Ausbeute der gebräuchlicheren Pflanzenstoffe an flüchtigem Öle. Die von ihnen gewonnenen und in ihren Schriften oder in Zeitschriften veröffentlichten Resultate ihrer

---

[1]) Siehe S. 64.

[2]) Cartheusers Arbeiten über destillierte Ole sind enthalten in seinen: Fundamenta materiae medicae. Francofurt. ad Viadr. 1738 und Pariser Ausgabe 1752.

Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis, *una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Hallae 1736. *Editio secunda priore longe emendatior.*

Dissertatio chymico-physica *de genericis quibusdam plantarum principiis hactenus neglectis.* Francof. ad Viadr. 1754. *Editio secunda* 1764.

Dissertatio physico-chemica medica *de quibusdam Materiae medicae subjectis exarat. ac publice habet nunc iter. resus.* Francof. ad Viadr. 1774.

Dissertationes nonnullae selectiores physico-chemicae ac medicae, *varii argumenti post novam lustrationem ad prelum revocat.* Francof. ad Viadr. 1778.

Pharmacologia theoretico-practica *praelectionibus academicis accommodata.* Berolini 1745.

[3]) Caspar Neumanns Arbeiten über destillierte Öle finden sich im zweiten Bande seiner: Chymia medica dogmatico-experimentalis, oder Gründliche mit Experimenten bewiesene Medizinische Chemie. Herausgegeben von Christ. Heinr. Kessel. 4 Bände. Züllichau 1749—1755.

[4]) Geoffroys und Rouelles Arbeiten über flüchtige Öle befinden sich in den Jahrgängen 1730 bis 1760 der Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris.

Untersuchungen[1]) sind in die gesamte Fachliteratur ihrer und der Folgezeit übergegangen und haben bis zum Anfange des vorigen Jahrhunderts als maßgebend gegolten. Diese sowie andere Arbeiten über die destillierten Öle fanden durch das umfassende und für lange Zeit allgemein gültige Dispensatorium des englischen Arztes und Chemikers William Lewis[2]) Eingang in die englische Literatur.

Wie sehr zu Ende des 17. und im Laufe des 18. Jahrhunderts das Interesse für die Natur und Zusammensetzung der destillierten Öle, wesentlich wohl durch die Anregung einer Anzahl von Universitätslehrern, zunahm, und wie diese Öle mehr und mehr in Untersuchung gezogen wurden, ergibt sich, außer aus den Arbeiten der genannten Forscher, aus der beträchtlichen Anzahl von Untersuchungen, welche als Gegenstand von Dissertationsarbeiten an deutschen Universitäten ausgeführt wurden.[3])

---

[1]) Die im Laufe des 18. Jahrhunderts bis zum Jahre 1789 gemachten Beobachtungen über die Ausbeute und die Eigenschaften der destillierten Öle hat Remler in Erfurt in tabellarischer Zusammenstellung im Jahre 1789 in Erfurt herausgegeben.

Eine gleiche, auch den Ursprung der Öle in Berücksichtigung ziehende tabellarische Zusammenstellung hat Raybaud in Paris bei Gelegenheit der Pariser Industrie-Ausstellung im Jahre 1833 im Journal de Pharmacie, August 1834 (in deutscher Bearbeitung in Buchners Repert. der Pharm. 51 (1835), 54) veröffentlicht. Eine weitere zeitentsprechende Bearbeitung dieses Gegenstandes und besonders der Darstellung und Ausbeute der Öle wurde nochmals im Jahre 1850 und 1855 von G. H. Zeller im „Jahrbuch für praktische Pharmacie und verwandte Fächer" und demnächst im Sonderabdruck („Studien über ätherische Öle", Landau 1850, und „Ausbeute und Darstellung der ätherischen Öle", Stuttgart 1855) veröffentlicht.

[2]) The new Dispensatory: *Containing the theory and practice of pharmacy, a description of medicinal simples, according to their virtues and medicinal qualities, the description, use and dose of each article* etc. *Intended as a correction and improvement of Quincy.* London 1753.

[3]) Von diesen sind am meisten zu berücksichtigen:

1670. *De oleorum destillatorum natura et usu in genere. Dissertatio ab* David Kellner. Helmstadii.

1696. *De oleis destillatis. Dissertatio ab* Henrico Rosenberg. Jenae.

1744. *De oleis destillatis empyreumaticis. Dissertatio ab* Christian Lindner. Francofurti ad Viadrum.

1744. *De sale volatili oleoso solido in oleis aethereis nonnunquam reperto. Dissertatio ab* Fr. Günther. Francofurti ad Viadrum.

1745. *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio ab* A. Fr. Walther. Lipsiae.

1746. *De spiritu rectore in regno animali, vegetabili et fossili, atmosphaerico. Dissertatio ab* Gottfried de Xhore. Leidae.

Alle diese Untersuchungen wurden indessen noch auf Grundlage falscher Prämissen vollzogen und konnten zu rechten Resultaten nicht gelangen. In den Doktrinen der Chemie stand man bis nahezu zum Ende des 18. Jahrhunderts noch in dem Banne der Phlogistontheorie, und für die Konstitution der flüchtigen Öle bestanden Boerhaves und Hoffmanns Glaubenssätze nahezu ebensolange fort. Bekanntlich wurden die Elemente des Wassers erst im Jahre 1766, die der atmosphärischen Luft im Jahre 1774 entdeckt, und die Phlogistontheorie erst um das Jahr 1785 endgültig abgetan.

Wie unfertig die Begriffe über die chemische Natur der ätherischen Öle selbst noch zur Zeit Scheeles waren, ergibt sich unter anderem aus einer im Jahre 1765 von der Universität Jena honorierten Dissertation,[1]) welche folgende Hauptsätze aufstellte:

„Die wesentlichen Bestandteile der destillierten Öle sind zweierlei Art, feste und flüssige. Zu den ersteren gehören Schwefel oder Phlogiston, Erde und Salze, zu den letzteren Luft, Feuer und Wasser. Für das Vorhandensein der ersteren spricht die Entzündbarkeit der Öle, denn alles was mit Flamme brennt, enthält reichlich Schwefel oder Phlogiston. Sodann spricht die Farbe und die Färbung der Öle dafür. Manche sind gelb, andere grün oder blau; beim Alter verdunkeln die Farben. Jede Färbung aber rührt bekanntlich von Schwefel- oder Phlogistonanteilen her. Solche Öle haben einen durchdringenden Geruch, der nur durch den Gehalt von flüchtigen salinen Schwefelteilen verursacht wird, sie enthalten daher Schwefel oder Phlogiston in genügend großen Mengen.

1747. *De oleorum destillatorum usu multiplice principue in castris. Dissertatio ab* Joh. Paul Ziegler. Altorfii.

1748. *Dissertatio chemica inauguralis sistens dosimasiam concretionum in nonnullis oleis aethereis observatarum ab* F. Hagen. Regiomontanae.

1752. *De oleis essentialibus aethereis eorumque modo operandi et usu. Dissertatio ab* Johann Friedr. Vangerow. Hallae.

1759. *De oleis destillatis aethereis. Dissertatio ab* Fr. W. Eiken. Helmstadii.

1765. *De partibus oleorum aethereorum constitutivis. Dissertatio ab* Johannes Christ. Schmidtius. Jenae.

1765. *De partibus oleorum aethereorum constitutivis. Dissertatio ab* J. Fr. Faselius. Jenae.

1765. *De oleis vegetabilium essentialibus, eorumque partibus constitutivis. Dissertatio ab* W. B. Trommsdorff. Erfurti.

1778. *De adulterationibus oleorum aethereorum. Dissertatio ab* K. W. Chr. Müller. Goettingen.

[1]) *De partibus oleorum aethereorum constitutivis.* Dissertatio inauguralis per Johannes Christianus Schmidtius. Jenae d. 30. Maerz 1765.

Mit der Zeit verwandeln diese Öle sich in eine harzartige Masse, was ohne Phlogiston nicht denkbar ist.

Die ätherischen Öle brennen immer mit stark rußender Flamme; aller Ruß aber besteht aus Erde, Salz, Wasser und Phlogiston. Mit Salpetersäure behandelt lassen sie Erde und Kohle zurück.

Manche Öle haben ein größeres spezifisches Gewicht als Wasser; das hängt von deren größerem Gehalte an Erdbestandteilen und Salzen ab."

Bei den mit dem Anfange des 18. Jahrhunderts beginnenden Beobachtungen über die Eigenschaften der ätherischen Öle und ihr Verhalten gegen chemisch stark wirkende Substanzen ergaben sich zunächst nur oberflächliche Einblicke in ihre Natur. Viele von diesen Versuchen blieben indessen resultatlos, so unter anderem der von dem ausgezeichneten Chemiker Wilhelm Homberg (geb. 1652, gest. 1715) um das Jahr 1700 durch wiederholte Destillation flüchtiger Öle über Kreide und gebrannten Kalk[1]) unternommene.

Zu besserer Erkenntnis kam man auf dem Wege der Beobachtung. Man lernte die, vereinzelt schon im Mittelalter, dann aber von Valerius Cordus im Jahre 1539, von Joh. Kunkel im Jahre 1685, von J. H. Link im Jahre 1717, von Friedr. Hoffmann im Jahre 1701, von Caspar Neumann im Jahre 1719 und von anderen bemerkte kristallinische Abscheidung bei der längeren Aufbewahrung mancher destillierter, und die butterartige Erstarrung einzelner Öle bei Temperaturerniedrigung genauer kennen. Man hielt die kristallinischen festen Anteile für ein flüchtiges Salz, später für einen jedem Öle eigenartigen Campher, wohl auch zuweilen für Benzoesäure.[2]) Fr. Hoffmann erklärte die Erstarrung des Rosenöls, des Anis- und Fenchelöls durch die Bildung einer geronnenen Modifikation der Öle, während Caspar Neumann im Jahre 1719 und Cl. J. Geoffroy im Jahre 1726 die aus den flüchtigen Ölen bei längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle für Campher ansahen.[3]) Solche beobachteten Caspar Neumann im Thymian-, Cardamomen- und

---

[1]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1700, p. 298 und 1701, p. 129, und Chem. u. botan. Abhandlungen der Acad. d. Wissensch. zu Paris. Übersetzt von Steinwehr. Bd. 3 S. 155—157.

[2]) Hagen, *Dissertatio chemica inauguralis sistens dosimasiam, concretionum in nonnullis oleis aethereis observatarum.* Regiomontanae 1748.

P. J. Macquers *Dictionnaire de Chymie.* Paris 1766. Deutsche Übersetzung von J. G. Leonhardi. Leipzig 1781. Bd. 4 S. 465, Anmerk. 9.

[3]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1726. p. 95.

Majoranöl,[1]) H. D. Gaubius in Leiden im Jahre 1770 im Pfefferminzöl,[2]) J. G. Wiegleb im Jahre 1774 im Macisöl,[3]) Arezula im Jahre 1785 im Lavendel-, Rosmarin-, Salbei- und Majoranöl.[4]) Alle hielten diese kristallinischen Ausscheidungen für Campherarten, nur J. C. Wiegleb erklärte sie für „besonders geartete brennbare Salze".[5])

Die Einwirkung von starken Säuren auf ätherische Öle war um das Jahr 1663 schon von J. R. Glauber untersucht worden.[6]) Im Laufe des 18. Jahrhunderts wurden mehrfach Beobachtungen darüber bekannt, so über die Wechselwirkung zwischen starker Salpetersäure und destillierten Ölen von Olaus Borrichius im Jahre 1671,[7]) von J. P. Tournefort im Jahre 1698,[8]) von Hasse im Jahre 1783;[9]) über die Reaktion mit Schwefelsäure von Joh. Kunkel im Jahre 1700[10]) und von W. Homberg im Jahre 1701.[11]) Eingehendere Versuche über die Einwirkung von starken Säuren auf ätherische Öle wurden von Friedrich Hoffmann[12]) und von Cl. J. Geoffroy im Jahre 1726[13]) und von G. F. Rouelle im Jahre 1747[14]) angestellt. Bei der Destillation der Öle mit starker Salzsäure, besonders wo sich diese möglichst wasserfrei erst entwickelt, glaubte man Verbindungen der Öle mit Salzsäure zu erhalten. Eine solche kannte schon Homberg[15]) im Jahre 1709.

---

[1]) *De salibus alcalino fixis et camphora.* Berolini 1727, p. 105.

[2]) *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771. Sectio 7, p. 99—112.

[3]) Vogels Lehrsätze der Chemie. Mit Anmerkungen herausgegeben von J. C. Wiegleb. Weimar 1775. § 342.

[4]) *Resultato de las experiencás hachas sobre alcanfor de Murcia con licencia.* En Segovia 1789.

[5]) Siehe Anmerk. 3.

[6]) R. Glauberii *Prosperitas Germaniae.* Amstelod. 1656.

[7]) *Acta medica et philosophica Haffnienses.* 1671. p. 133.

[8]) *Historia regiae scientiarum academiae.* Autore du Hamel. Parisii 1701. p. 495.

[9]) Crells Neueste Entdeckungen in der Chemie 9 (1783), 38. — Crells Chem. Annalen 1 (1785), 417.

[10]) *Laboratorium chymicum.* Hamburg 1716. p. 347.

[11]) Chem. botan. Abhandlungen der königl. Acad. der Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. 1, 720.

[12]) *Observatorium physico-chimicarum selectiorum.* 1712. Liber III, p. 123.

[13]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1726, 95.

[14]) *Ibidem.* 1747, 45.

[15]) Chem. botan. Abhandl. d. königl. Acad. d. Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. 3, 155—167.

Die Darstellung einer bestimmten derartigen Verbindung, des vermeintlich künstlichen Camphers, gelang aber erst dem Apotheker Kindt[1]) in Eutin im Jahre 1803 durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf Terpentinöl.

Auch wurden um die Mitte des 18. Jahrhunderts die Löslichkeitsverhältnisse und die Farbe der destillierten Öle berücksichtigt. Von diesen Untersuchungen waren die von Macquer im Jahre 1745 veröffentlichten Studien über die Löslichkeit destillierter Öle in Weingeist[2]) die eingehendsten, während Wilh. Homberg[3]) im Jahre 1707 und Jacob J. Bindheim[4]) in Moskau im Jahre 1788 Untersuchungen über die Ursache der verschiedenen Farben und des Farbenwechsels der Öle unternahmen. Der letztere gelangte zu dem Schlusse, daß die Farbe von dem mehr oder minder großen Gehalte an Harz herrühre, welches bei der Destillation mit übergerissen wird, weshalb auch die dunkelfarbigen Öle harzreicher zu sein pflegen. Auch wurde von Bindheim die Ausbeute an ätherischem Öl, besonders bei Kamillen und Pfefferminz, bei der Destillation größerer Mengen der Vegetabilien ermittelt.

Margueron studierte im Jahre 1793 und 1794 die Wirkung des Frostes auf ätherische Öle und beobachtete besonders das Erstarren und die Bildung von Kristallen und kristallinischen Absätzen bei einer Reihe der gangbarsten Öle.[5])

Wie schon auf S. 70 bemerkt, gewährte die Phlogistontheorie für die Erforschung der organischen Körper und so auch der ätherischen Öle in keiner Weise einen Anhaltspunkt oder eine Grundlage. Als Cavendish um das Jahr 1766 die Elemente des Wassers ermittelt und Scheele und Priestley während der Jahre 1771[6]) bis 1774 den Sauerstoff entdeckt hatten, bahnte

[1]) Trommsdorffs Journ. d. Pharmazie 11 II. (1803), 132.

[2]) Mémoires de l'académie royale des sciences de Paris. 1745, 4.

[3]) Chem. botan. Abhandl. d. königl. Acad. d. Wissensch. in Paris. Übersetzt von Steinwehr. Bd. 3, S. 155—167.

[4]) Crells Chem. Annal. 1788 II, 219 u. 488.

[5]) Journ. de Chim. et de Phys. 2 (1794), 178. — Crells Chem. Annal. 1795 II, 195, 310 u. 430.

[6]) A. E. von Nordenskiöld, Scheeles nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen. Stockholm 1892. S. XXI, 86, 408, 458 u. 466. — Pharm. Rundschau (Neuyork) 11 (1893), 28 u. 48.

sich durch Lavoisiers Arbeiten und geistvolle Interpretationen allmählich der Abfall von der Phlogistondoktrin und der Übergang zu der von diesem, und zeitgenössischen Chemikern ausgehenden neuen Lehre der chemischen Zusammensetzung der irdischen Stoffe an. Die Reform der chemischen Wissenschaft eröffnete auch für die Erforschung der ätherischen Öle neue Bahnen. Diese zu den schwierigeren Gebieten der organischen Chemie gehörende Gruppe von Pflanzenprodukten fand auch hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung allmählich sachkundige Aufklärung.

Die ersten von den neuen Anschauungen beeinflußten Untersuchungen dürften die der holländischen Chemiker Deimann, Troostwyck, Bond und Lauwerenburg[1]) gewesen sein, welche den Dampf ätherischer Öle durch glühende Eisenrohre leiteten und die entstehenden Gase untersuchten. Gleichzeitig machten sie den kühnen Versuch einer synthetischen Darstellung der Öle durch Einwirkung von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf das sogenannte ölbildende Kohlenwasserstoffgas.

Die erste Untersuchung eines ätherischen Öles, welche auf Grund der neuen Lehre ausgeführt wurde und wissenschaftlichen Wert hat, ist die von Houton-Labillardière[2]) ausgeführte Elementaranalyse des Terpentinöls, durch welche das bei allen Terpenkohlenwasserstoffen (Hemiterpenen, Terpenen, Sesqui- und Polyterpenen) bestehende Verhältnis von fünf Kohlenstoff- zu acht Wasserstoffatomen erkannt wurde.

Wie schon auf Seite 79 erwähnt, wurden die im Laufe der Zeit oft beobachteten kristallinischen Ausscheidungen aus ätherischen Ölen als Campher bezeichnet und auch meist als identisch mit Laurineencampher angesehen (was in einzelnen Fällen wirklich zutraf), weil sie mit diesem manche Eigenschaften, wie die Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol und fetten Ölen, die Brennbarkeit mit rußender Flamme, gemeinsam hatten. Gegen die summarische Bezeichnung Campher für die festen Abscheidungen wandte sich Berzelius mit folgenden Worten:

„Einige Schriftsteller haben alle festen flüchtigen Öle Campher genannt. Dies hat indessen den großen Übelstand, daß man dadurch der

[1]) Journ. de Chim. et de Phys. **1794** II, 178. — Crells Chem. Annal. **1795** II, 195, 310 u. 430.

[2]) Journ. de Pharmacie **4** (1818), 5.

wohlbekannten Benennung einer allgemein angewendeten Substanz eine andere Bedeutung, als sie von alters her hatte, beilegt, und deshalb glaubte ich den Gebrauch des Wortes Campher in dieser Beziehung gänzlich verwerfen zu müssen."

Berzelius führte dann weiter aus, daß die flüchtigen Öle ein ähnliches Verhalten wie die fetten zeigen, daß sie wie diese ein Gemenge mehrerer Öle von ungleichem Erstarrungspunkt sein können, und daß es unter Umständen glücke, einige in ein erstarrendes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Öl und in ein bei niedrigerer Temperatur flüssiges zu trennen. Man könne daher diese Bestandteile durch analoge Namen wie bei den fetten Ölen von einander unterscheiden, indem man das feste „Stearopten" und das flüssige „Elaeopten" (von πτηνόν flüchtig, στέαρ Talg und ἔλαιον Öl) nenne.[1])

Dieser beachtenswerte Vorschlag hatte nur den Erfolg, daß man fortan die festen Abscheidungen ätherischer Öle abwechselnd Stearopten und Campher nannte. Selbst heutigen Tages sind noch Bezeichnungen wie Cederncampher, Cubebencampher und Wacholdercampher in Gebrauch.

In der mißbräuchlichen Anwendung des Wortes Campher gingen Soubeiran und Capitaine[2]) später sogar noch weiter und nannten die flüssigen Chlorwasserstoffadditionsprodukte von Terpenen „flüssige Campher". Da man gefunden hatte, daß der Campher Sauerstoff enthielt, wurde die Bezeichnung Campher auch noch auf die sauerstoffhaltigen nicht festen Anteile flüchtiger Öle ausgedehnt.

Mit der Analyse einiger Stearoptene begann Dumas anfangs der dreißiger Jahre seine Untersuchungen über die ätherischen Öle. Wenn auch bis dahin schon eine ganze Reihe besonders auffälliger Erscheinungen an einzelnen Ölen beobachtet und beschrieben worden war, so fängt eine planmäßige Untersuchung der Bestandteile erst mit Dumas an.

In seiner im Jahre 1833 erschienenen Abhandlung: „Über die vegetabilischen Substanzen, welche sich dem Campher nähern und über einige ätherische Öle"[3]) teilt Dumas letztere in verschiedene Gruppen ein und unterscheidet:

---

[1]) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. 1837. Bd. 6, S. 580.
[2]) Liebigs Annalen 34 (1840), 311.
[3]) Liebigs Annalen 6 (1833), 245.

1) solche, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, wie das Terpentin- und Citronenöl;
2) sauerstoffhaltige, wie Campher und Anisöl;
3) solche, welche wie das Senföl Schwefel[1]) und wie das Bittermandelöl Stickstoff enthalten.

Bei der Elementaranalyse des festen Pfefferminzöls, des Camphers und des festen Anisöls fand er für diese die Zusammensetzung $C_5H_{10}\,{}^1\!/_2O$, $C_5H_8\,{}^1\!/_2O$ und $C_5H_6\,{}^1\!/_2O$. Man braucht nur zu verdoppeln, um die unseren heutigen Anschauungen entsprechenden Formeln zu erhalten.

Von sauerstofffreien Ölen analysierte Dumas Terpentinöl und die Kohlenwasserstoffe des Citronenöls und bestätigte die von Houton-Labillardière erhaltenen Resultate. In den Jahren 1833—1835 veröffentlichte Dumas weitere Abhandlungen, teilweise in Gemeinschaft mit Pelouze und Peligot. Sie beziehen sich auf den künstlichen Campher (Pinenchlorhydrat), auf Senföl, Zimtöl, Terpentinhydrat, Irisöl, Pfefferöl, Wacholderbeeröl und andere Öle.

Fast gleichzeitig mit der ersten Publikation von Dumas gaben Blanchet und Sell[2]) die Resultate ihrer im Liebigschen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen bekannt, die sich zum großen Teil auf dieselben Substanzen erstreckten, über die Dumas gearbeitet hatte.

Das bemerkenswerteste Ergebnis dieser Forschungen ist wohl die Erkenntnis der Identität der Fenchelöl- und Anisöl-Stearoptene.

Einige Jahre später (1837) erschien die im hohen Grade wichtige und interessante Arbeit von Liebig und Wöhler über das Bittermandelöl.[3]) Schon im Jahre 1802 hatten Schrader und Vauquelin im Destillat der bitteren Mandeln Blausäure entdeckt. Im Jahre 1822 hatte Robiquet gezeigt, daß das äthe-

---

[1]) Der Schwefelgehalt des Senföls war 1819 von Thibierge (Journ. de Pharm. 5 [1829], 20, 439 u. 446. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 4 II. [1820] 250) erkannt worden. Auf die eigentümliche Erscheinung der Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Destillation mancher Umbelliferenfrüchte wie Kümmel, Dill, Fenchel etc. hatte L. A. Planche in Paris im Jahre 1820 aufmerksam gemacht. (Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 7 I, [1823], 356.)

[2]) Liebigs Annalen 7 (1833), 154.

[3]) Liebigs Annalen 22 (1837), 1.

rische Öl in den Mandeln nicht präexistiere, und hatte zusammen mit Boutron-Charlard 1830 das Amygdalin dargestellt. Es war ihnen aber nicht gelungen, aus diesem Körper Bittermandelöl zu gewinnen. Hier setzte die Untersuchung von Liebig und Wöhler ein, durch die bewiesen wurde, daß durch Einwirkung des Emulsins Amygdalin in Benzaldehyd, Blausäure und Zucker gespalten wird. Am Schlusse ihrer Abhandlung wiesen sie darauf hin, daß die Bildung des ätherischen Senföls zu der des Bittermandelöls in naher Beziehung stehe, da der vom fetten Öl befreite Senfsamen keinen Geruch besitze, und erst die Gegenwart von Wasser diesen hervorrufe.

Die Untersuchung des Senföls durch Will[1]) im Jahre 1844 bestätigte diese Annahme durchaus.

Das Interesse der Chemiker wandte sich jetzt der Untersuchung der durch Einwirkung von Salzsäure auf verschiedene Terpene entstehenden teils flüssigen, teils festen Chlorhydrate, der Erforschung des Terpinhydrats und dessen Spaltungsprodukten zu.

Das Studium der hierher gehörigen Arbeiten wird dadurch erschwert, daß Gemische von oft drei bis vier Substanzen für einheitliche Körper angesehen und als solche beschrieben wurden[2]), und daß fast jeder Autor, unbekümmert um andere Arbeiten, eine eigene Nomenklatur anwandte[3]).

Im Jahre 1803 hatte der Apotheker Kindt[4]) das feste Pinenmonochlorhydrat entdeckt und es für „künstlichen Campher" erklärt, eine Ansicht, die auch von Trommsdorff[5]) geteilt wurde. Die wirkliche Zusammensetzung dieser Verbindung ermittelte Dumas im Jahre 1833. Bei dem Studium desselben Körpers hatten nun Blanchet und Sell gefunden, daß beim Einleiten

---

[1]) Liebigs Annalen **52** (1844), 1. Vollständige Aufklärung der sich bei der Senfölbildung abspielenden Vorgänge brachten erst die erneuten Untersuchungen von Will und Körner im Jahre 1863. Liebigs Annalen **125** (1863), 257.

[2]) Diese Verwirrung hat bis in die neueste Zeit gedauert, bis Wallach Klarheit in die sehr verwickelten Vorgänge brachte.

[3]) Die geschichtliche Entwicklung dieses Teils der Terpenchemie ist von E. Kremers „Terpene und Terpenderivate, ein Beitrag zur Geschichte der ätherischen Öle" (Pharm. Rundschau, [Neuyork.] **9** [1891], 55, 110, 159, 217, 237 und **10** [1892], 10, 31, 60) beschrieben worden.

[4]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 II. (1803), 132.

[5]) *Ibidem* S. 135.

von Salzsäuregas in Terpentinöl sich neben dem festen auch ein flüssiges Chlorhydrat bilde.

Das feste Dipentendichlorhydrat (salzsaures Citronenöl von Blanchet und Sell, oder künstlicher Citronencampher von Dumas) war im Jahre 1807 von Thénard entdeckt worden.

Mit der Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen beschäftigten sich Soubeiran und Capitaine (Terpentinöl), Deville (Terpentinöl, Elemiöl), Schweizer (Carven) und Berthelot[1]) (Terpentinöl). Die Entstehung des Terpinhydrats und die Einwirkung von Säuren auf dieses studierten hauptsächlich Wiggers, List, Deville und Berthelot.[2])

Eine in dieselbe Periode fallende Veröffentlichung von Gerhardt und Cahours[3]) (1841) ist insofern von Interesse, als in ihr eine Definition der ätherischen Öle gegeben wird, die sich mit den noch heute gültigen Ansichten ungefähr deckt. Die Abhandlung ist auch deshalb wichtig, weil darin neue Untersuchungsweisen bekannt gegeben werden. Über die Öle im allgemeinen sagen diese Autoren:

„Es gibt in der Tat nur sehr wenige, welche sich kristallisiert erhalten lassen; die meisten sind flüssig und bestehen aus Gemengen von zwei und selbst drei eigentümlichen Stoffen, die man nur selten durch Destillation bei verschiedenen Temperaturen für sich erhält.“

Die Trennung der einzelnen Körper wird von ihnen durch Auskristallisieren des festen Bestandteils bewirkt, ferner dadurch, daß man den leichter siedenden Kohlenwasserstoff durch Destillation des rohen Öles bis 20—30° unter seinem Siedepunkte isoliert.[4])

---

[1]) Für die spätere Zeit sind zu nennen: Oppenheim (1864), Hell und Ritter (1884), Bouchardat und Lafont (1886) und schließlich Wallach (1884—1887).

[2]) Denselben Gegenstand verfolgten weiter Oppenheim (1864), Flawitzky (1879), Tilden (1878/79), Bouchardat und Voiry (1887). Auch hier war es wiederum Wallach, der durch exakt ausgeführte Versuche die Einwirkung einzelner Säuren in verschiedenen Konzentrationen auf Terpinhydrat studierte und die hierbei entstehenden Körper identifizierte.

[3]) Liebigs Annalen **38** (1841), 67.

[4]) Die fraktionierte Destillation war bei der Untersuchung der ätherischen Öle schon etwas früher gebräuchlich. Schon im Jahre 1838 hat Walter Pfefferminzöl der „gebrochenen Destillation“ unterworfen (Gmelin, Handbuch der Chemie, IV. Aufl. Bd. 7a S. 404). Im Jahre 1840 spricht Völckel (Liebigs Annalen **35** [1840], 306) von „fraktionierter Destillation“. Selbst Blanchet und Sell benutzten schon im Jahre 1833 die Fraktionierung mit Wasserdampf zur Trennung und fanden, daß bei so destilliertem Citronenöl das zuerst Übergehende bei 167° C., das Letzte bei 173° C. siedet.

Allein auf diese Weise kann der Kohlenwasserstoff nicht ganz von sauerstoffhaltigen Beimengungen befreit werden, weshalb man ihn mit schmelzendem Ätzkali behandelt. Aber auch die Sauerstoff enthaltenden Anteile werden der Behandlung mit schmelzendem Kali unterzogen und so aus Cuminöl (Römisch Kümmelöl) Cuminsäure, aus Baldrianöl Baldriansäure erhalten.

Eines nicht weniger kräftigen Mittels bedienten sich Rochleder, Persoz, Laurent und Gerhardt, um einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle zu gewinnen. Sie oxydierten entweder das Öl selbst oder einzelne Fraktionen mit Chromsäure oder Salpetersäure. Ihre Versuche erstreckten sich auf Baldrianöl, Salbeiöl, Anisöl, Sternanis- und Fenchelöl, Römisch Kümmelöl, Zimtöl, Rainfarnöl und Esdragonöl. Die aus den Oxydationsprodukten gezogenen Schlüsse waren teils richtig, teils falsch. So hatte zum Beispiel Gerhardt auf die Identität der von Laurent durch Oxydation des Esdragonöls erhaltenen Dragonsäure mit Anissäure hingewiesen und behauptet, Esdragonöl und Anisöl seien „absolut identisch". Die Schlußfolgerung war falsch, denn das Anethol des Anisöls ist Paramethoxypropenylbenzol, während im Esdragonöl Paramethoxyallylbenzol[1]) die Entstehung von Anissäure bei der Oxydation veranlaßt.

Bei diesem Oxydationsverfahren war es aber unmöglich zu entscheiden, ob ein nach der Oxydation erhaltener Körper schon vorher in dem Öle war oder nicht. So wurde mehrfach Campher in oxydierten Ölen gefunden, der, obwohl er, wie z. B. beim Baldrian- und Salbeiöl, von Borneol herrührte, als ursprünglicher Bestandteil angesehen wurde. Es müssen schon Persoz Zweifel über die Zulänglichkeit der auf den Oxydationsresultaten aufgebauten Schlüsse erstanden sein, denn er ließ es unentschieden, ob im Rainfarnöl der Campher im Öle selbst vorhanden gewesen sei oder nicht. Tatsächlich enthält Rainfarnöl schon von Anfang an Campher,[2]) der widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel ist als die übrigen Bestandteile des Öles.

Von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Chemie der ätherischen Öle sind die in die Zeit vom Jahre 1852

---

[1]) Es wurde dies zuerst im Laboratorium von Schimmel & Co. (Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 17) gefunden und später von Grimaux (Compt. rend. 117 [1893], 1089) bestätigt.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 34.

bis 1863 fallenden Arbeiten Berthelots gewesen, die hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe der ätherischen Öle zum Gegenstand der Untersuchung hatten.

Berthelot[1]) studierte in erster Linie den Kohlenwasserstoff des Terpentinöls und die aus dem Chlorhydrat entstehenden Isomeren und Polymeren. Aus dem Pinenchlorhydrat erhielt er durch Erhitzen mit stearinsaurem Baryt oder benzoesaurem Natron einen neuen Kohlenwasserstoff, den er das „eigentliche Camphen"[2]) nannte (unser heutiges Camphen) und das je nach dem angewandten Terpentinöl oder dem salzsäureentziehenden Mittel entweder inaktiv oder rechts- oder linksdrehend erhalten wurde.

Berthelot unterscheidet folgende Kohlenwasserstoffe:

1. Terebenten (l-Pinen) aus französischem Terpentinöl, linksdrehend,[3]) Siedepunkt 161°. Gibt ein linksdrehendes Monochlorhydrat, sowie unter geeigneten Bedingungen ein inaktives Dihydrochlorid (Dipentendichlorhydrat).
2. Terecamphen (l-Camphen) aus dem Terebentenchlorhydrat, optisch aktiv, linksdrehend, bei 45° schmelzend und bei 160° siedend. Bildet mit Salzsäure ein rechtsdrehendes Chlorhydrat.
3. Australen (d-Pinen) aus amerikanischem Terpentinöl, Siedepunkt 161°, rechtsdrehend wie sein Chlorhydrat. Sein Verhalten gegen Salzsäure ist dem des Terebentens analog.
4. Austracamphen (d-Camphen) aus Australenchlorhydrat, entspricht dem Terecamphen.
5. Inaktives Camphen (i-Camphen) kann durch entsprechende Behandlung aus den Chlorwasserstoffverbindungen sowohl des Terebentens wie des Australens erhalten werden.
6. Tereben[4]), bei 160° siedend.

---

[1]) Compt. rend. 55 (1862), 496 u. 544; auch Liebigs Annalen, Suppl. II (1862/63), 226.

[2]) Soubeiran und Capitaine hatten die Bezeichnung Camphen für alle Kohlenwasserstoffe C_5H_4 angewandt. (Liebigs Annalen 34 [1840], 311.)

[3]) Das Rotationsvermögen der ätherischen Öle wurde zuerst von B. Biot im Jahre 1817 an französischem Terpentinöl (Mémoires de l'académie des sciences 13 [1817]), später auch an Citronenöl beobachtet. Bei dem Terpentinöl wurde Linksdrehung, bei Citronenöl Rechtsdrehung festgestellt. Im Jahre 1843 fand Leeson in London, daß das amerikanische Terpentinöl, ein dem französischen entgegengesetztes Rotationsvermögen besitzt, eine Beobachtung, die bald darauf von Pereira und Guibourt bestätigt wurde. Pereira führte die Bezeichnung *laevo-gyrate* und *dextro-gyrate* für links- und rechtsdrehend ein. (Pharmaceutical Journ. I. 5 [1845], 70.)

[4]) Dieser von Berthelot für einen einheitlichen Kohlenwasserstoff gehaltene Körper besteht nach Riban aus einem Gemisch von Terpen,

Die genannten sechs Kohlenwasserstoffe sind isomer und haben die Formel $C_{10}H_{16}$.

Die folgenden sind mit den ersteren polymer:

1. Ein flüssiger bei 250° siedender Kohlenwasserstoff, welcher wahrscheinlich Sesquitereben $C_{15}H_{24}$ ist.
2. Das Ditereben (Devilles Colophen) $C_{20}H_{32}$, eine gegen 300° siedende inaktive Flüssigkeit.
3. Verschiedene Polyterebene $C_{10n}H_{16n}$, Flüssigkeiten von immer zunehmender Zähigkeit, ohne Rotationsvermögen, deren Siedepunkt zwischen 360° und der Dunkelrotglühhitze liegt.

Berthelot fährt dann, nachdem er die Bildungsweisen der einzelnen Kohlenwasserstoffe besprochen hat, fort:

„In der Tat ist nach den bekannten Tatsachen der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, wenn in gewissen unter seinen natürlichen Zuständen — dem als Terebenten z. B. — genommen, der Ausgangspunkt für zwei Reihen:

1. einer einatomigen, der Campholreihe[1] (Monochlorhydrate oder Chlorwasserstoffsäure-Campholäther $C_{10}H_{17}Cl$, Camphene $C_{10}H_{16}$, Campholalkohole $C_{10}H_{18}O$);
2. einer zweiatomigen, der Terpilreihe (Dichlorhydrate $C_{10}H_{18}Cl_2$, Terpilen $C_{10}H_{16}$, Hydrate $C_{10}H_{20}O_2$).

Jede dieser beiden Reihen bildet eine größere Gruppe, welche sich wieder in sekundäre Reihen (Australen, Terebenten etc.) teilt, deren parallele und isomere Glieder sich zu zweien entsprechen; jede hat als Typus einen inaktiven Kohlenwasserstoff, nämlich in der ersten Gruppe das Camphen und in der zweiten das Terpilen."

Einen ähnlichen, aber viel weniger detaillierten Klassifikationsversuch machte kurz darauf Gladstone[2], nachdem er bei einer großen Anzahl ätherischer Öle das spezifische Gewicht, den Brechungsindex und das Drehungsvermögen ermittelt hatte. Er isolierte aus verschiedenen Ölen die Kohlenwasserstoffe durch fraktionierte Destillation, reinigte sie durch Sieden über Natrium und teilte sie in drei große Gruppen:

1. solche mit dem Siedepunkt 160—170°; sie besitzen die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$;
2. Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt zwischen 249 und 260° liegt; sie entsprechen der Formel $C_{15}H_{24}$;
3. die letzte Gruppe wird durch Colophen $C_{20}H_{32}$ vom Siedepunkt 315° repräsentiert.

Cymol und Campher. Power und Kleber wiesen im Tereben Camphen, Dipenten, Terpinen und Cymol nach. (Pharm. Rundschau [Neuyork] 12 [1894], 16.)

[1] Berthelot änderte den Namen Borneol in Camphol um. — Liebigs Annalen 110 (1859), 368. — Nach Compt. rend. 47 (1858), 266.

[2] Journ. chem. Soc. 17 (1864), 1. Als Fortsetzung erschien acht Jahre später eine zweite Arbeit. Ibidem 25 (1872), 1.

Um diese Zeit wurde auch der Name „Terpen" in die Wissenschaft eingeführt. Er scheint von Kekulé herzurühren, in dessen Lehrbuch der organischen Chemie (1866) Bd. II. 437 sich folgender Passus befindet:

„— andrerseits das Terpentinöl und die zahlreichen mit ihm isomeren Kohlenwasserstoffe, welche im allgemeinen als Terpene bezeichnet werden mögen."

Von großer Bedeutung für die Erkenntnis der molekularen Struktur der Terpene wurden die Untersuchungen von Barbier, Oppenheim und Kekulé, durch die nahe Beziehungen der Terpene zum Cymol nachgewiesen wurden.

Fast gleichzeitig erhielten Barbier[1]) und Oppenheim[2]) durch Erhitzen des aus dem Terpin gewonnenen Dibromids, für sich oder mit Anilin, Cymol. Kekulé[3]) gelangte durch Einwirkung von Jod auf Terpentinöl zu demselben Kohlenwasserstoff. Hieraus glaubte er schließen zu dürfen, daß im Terpentinöl sechs Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise gebunden seien wie im Benzol, und daß an zwei dieser ringförmig gebundenen Kohlenstoffe die Seitenketten, Methyl und Propyl, in derselben relativen Stellung wie im gewöhnlichen Cymol[4]) angelagert seien.

Diese Anschauung ist lange herrschend gewesen, und erst die Arbeiten der neueren Zeit haben Tatsachen zu Tage gefördert, die sich mit ihr nicht in Einklang bringen lassen.

Hiermit hatte die Frage nach der Konstitution der Terpene begonnen, für welche die von Bouchardat[5]) im Jahre 1875 entdeckte Synthese eines Terpens — Polymerisierung von Isopren C_5H_8 zu Dipenten $C_{10}H_{16}$ — von großer Wichtigkeit wurde.

In demselben Jahre fand Tilden[6]), daß der Kohlenwasserstoff des Terpentinöls mit Nitrosylchlorid eine schön kristallisierende Verbindung gibt.

Zusammen mit Stenhouse wandte er diese Reaktion auf die Terpene aus Salbeiöl, Pomeranzenöl, Citronenöl und Bergamottöl

---

1) Compt. rend. **74** (1872), 194.

2) Berl. Berichte **5** (1872), 94.

3) Berl. Berichte **6** (1873), 437.

4) Die Kekulésche Campherformel ging aus denselben Erwägungen hervor.

5) Compt. rend. **80** (1875), 1446.

6) Journ. chem. Soc. **28** (1875), 514. — *Ibidem* **31** (1877), 554. — Pharmaceutical Journ. III. **8** (1877), 191.

an und machte deren Verhalten gegen Nitrosylchlorid zur Grundlage einer neuen Einteilung, worüber er sich folgendermaßen äußerte:

„Die natürlichen Terpene sind farblose Flüssigkeiten, deren spezifisches Gewicht von ungefähr 0,84 bis ungefähr 0,86 schwankt. Man kann sie in folgende zwei Gruppen einteilen:

1. Terpentingruppe. Siedepunkt 156—160°. Schmelzpunkt der Nitrosoderivate 129°. Die Terpene dieser Gruppe geben kristallinisches Terpinhydrat.
2. Orangengruppe. Siedepunkt 174—176°. Schmelzpunkt der Nitrosoderivate 71°. Diese Kohlenwasserstoffe geben (nach Wiggers Verfahren) kein festes Terpinhydrat.[1])

Die zu jeder Gruppe gehörenden Flüssigkeiten sind allotrope Modifikationen von demselben Kohlenwasserstoff, die sich voneinander durch ihr verschiedenes Verhalten gegen polarisiertes Licht unterscheiden. Es wird sich jedoch bei weiterer Untersuchung wohl herausstellen, daß die Terpene von mehreren verschiedenen Pflanzen wirklich identisch und nicht isomer sind. Dies ist wahrscheinlich bei den Terpenen des französischen Terpentins und dem des Salbeiöls der Fall und ebenso bei den Terpenen des Orangen-, Bergamott- und Citronenöls."

Die Voraussage Tildens, daß sich die Zahl der Terpene als weit geringer herausstellen würde, als man nach den damals vorliegenden Literaturangaben hätte annehmen müssen, hat sich in vollem Umfange bestätigt. Seine Klassifizierung war jedoch unzureichend, da durch sie nur der kleinere Teil der Terpene eingruppiert werden konnte; auch war das Material zu einem solchen Versuch noch viel zu wenig gesichtet, da die Chemie der ätherischen Öle zur damaligen Zeit noch eine fast zusammenhanglose Reihe von Einzelbeobachtungen darstellt, deren Studium durch die willkürliche Nomenklatur bedeutend erschwert wurde. Nur durch eine planmäßige Durchforschung des ziemlich ungeordneten, wüsten Gebiets konnte man zu einem klaren Überblick gelangen.

Daß man heute imstande ist, die große Anzahl von Terpenen und ihren Abkömmlingen scharf zu unterscheiden, ist in erster Linie den auf ausgezeichneten Experimentaluntersuchungen basierten Forschungen O. Wallachs, des Schöpfers der modernen Terpenchemie, zu verdanken.

Wegen der Unmöglichkeit, die innerhalb eines geringen Temperaturintervalls siedenden Terpene durch fraktionierte Destillation zu trennen und in reinem Zustande zu isolieren, arbeitete Wal-

[1]) Diese Angabe ist irrtümlich; Dipenten und Limonen geben ebenfalls Terpinhydrat. Vergl. Flückiger, Arch. der Pharm. 222 (1884), 362.

lach Methoden aus, die mit Hilfe kristallisierter Derivate den sicheren Nachweis der einzelnen Terpene auch in Gemischen mit anderen ermöglichten. Als erst die Anzahl der einzelnen Individuen zu übersehen war, konnte mit Erfolg an das Studium der Beziehungen der Terpene zueinander, der stattfindenden Übergänge, der Erforschung des Zusammenhangs mit den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, sowie an die Konstitutionsfragen herangetreten werden.

Diese Aufgabe ist insofern als gelöst zu betrachten, als die Charakterisierung der Terpene keine besonderen Schwierigkeiten mehr bietet und die meisten Übergänge klargestellt sind. Die Konstitution ist zu einem großen Teile, wenn auch noch nicht überall, sicher ermittelt.

Wallach begann seine ausgedehnten, noch jetzt andauernden Forschungen im Jahre 1884 mit der Untersuchung des Wurmsamenöls (*Oleum cinae*)[1]) und schon im Jahre 1887 war er imstande zu zeigen, daß die Anzahl der natürlich vorkommenden Terpenverbindungen weit geringer ist, als man bis dahin annahm. Mit Hilfe gut kristallisierter Derivate, von denen die Tetrabromide, die Additionsprodukte von Halogenwasserstoff und anorganischen Stickstoffverbindungen, wie Nitrosochloride, Nitrosate, Nitrosite und Nitrite, sowie besonders auch die davon sich ableitenden Nitrolamine hervorzuheben sind, konnte zum Teil eine Trennung und Reindarstellung der Terpene ermöglicht werden, während durch weitere Abwandlungen aus ihnen ganz neue Körperklassen erhalten werden konnten. So ließen sich bald acht Terpene scharf voneinander unterscheiden, für die Wallach folgende Nomenklatur einführte: Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, Terpinen und Phellandren. Zu diesen kamen im Verlaufe der weiteren Untersuchungen noch einige hinzu, z. B. Fenchen. Ebenso wurden die Sesquiterpene, wenn auch weniger ausgedehnt, in den Kreis der Betrachtungen gezogen und drei von ihnen gut charakterisiert, nämlich Cadinen, Caryophyllen und Cloven. Die zur Anwendung kommenden Reak-

---

[1]) Die Wallachschen Abhandlungen sind in folgenden Bänden von Liebigs Annalen erschienen: 225, 227, 230, 238, 239, 241, 245, 246, 252, 253, 258, 259, 263, 264, 268, 269, 270, 271, 272, 275, 276, 277, 278, 279, 281, 284, 286, 287, 289, 291, 296, 300, 302, 305, 306, 309, 312, 313, 314, 315, 319, 323, 324, 327, 329, 331, 332, 336, 339, 340, 343, 345, 346, 347, 350, 353, 356, 357, 359, 360. — Einzelne finden sich auch in den Berl. Ber. **23** (1890) bis **40** (1907).

tionen wurden meist zunächst an einfacheren Körpern studiert, wodurch eine Reihe von Abhandlungen entstand, die sich z. B. auf Amylen, Inden, Methylinden, Anethol, Isosafrol etc. erstreckten.

Mit dem Studium der Kohlenwasserstoffe ging natürlich eine systematische Untersuchung der viel reaktionsfähigeren sauerstoffhaltigen Terpenverbindungen Hand in Hand, über deren Natur fast noch weniger feststand. Auch sie wurden in ähnlicher Weise wie die Terpene durch kristallisierte Derivate scharf charakterisiert.

Die genetischen Beziehungen, die zwischen den Terpenen selbst sowie zwischen diesen und den sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen, wurden durch Ausführung einer großen Zahl von gegenseitigen Übergängen gezeigt, was für die Erkenntnis der Konstitutionsverhältnisse von größter Bedeutung war und wodurch neben zahlreichen neuen auch durch ihr Vorkommen in ätherischen Ölen interessante Körper dargestellt wurden, z. B. Methylheptenon. Hier seien nur kurz die zwischen einigen Terpenen, Terpinhydrat, den Terpineolen, den Gliedern der Carvonreihe, Cineol, sowie dem ersten synthetischen Terpenoxyd, dem Pinol und Pinolhydrat bestehenden Beziehungen hervorgehoben, ferner seien erwähnt die bis in die neueste Zeit reichenden Arbeiten über das Terpinen und dessen Derivate, die Terpinenole, Terpinenterpin und Terpinencineol, und ihre Beziehungen zu Sabinen und Thujen. Ein Kapitel für sich bilden die ausgedehnten Untersuchungen in der Campher- und Fenchonreihe, die durch Auffindung des letzteren Ketons in seinen verschiedenen optisch isomeren Formen ermöglicht wurden und zur Darstellung zahlreicher Derivate geführt haben; ebenso schlossen sich an die Entdeckung des Thujons eingehende Untersuchungen an.

Als durch die Spaltung des Pulegons das 1,3-Methylhexanon ein leicht zugänglicher Körper wurde, setzt die große Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiete der alicyclischen Verbindungen ein, die meist in engem Zusammenhange mit denen der Terpenkörper stehen, da der Verlauf einer Reaktion öfters an diesen einfacher gebauten Körpern studiert wurde, um dann auf die komplizierter zusammengesetzten Terpenkörper übertragen zu werden. Ferner dienten diese einfacher gebauten Körper, die auch wie z. B. Isopropylhexenon, Nopinon, Sabinaketon, mehrfach aus anderen Terpenkörpern dargestellt waren, zur Ausführung

von Synthesen von Terpenkörpern. Hierbei wurden in zahlreichen Arbeiten studierte Kondensationsmethoden, besonders die mit Bromfettsäureestern herangezogen und so z. B. die Synthese der Menthene, des Phellandrens, Terpinens, β-Pinens, Fenchens, sowie homologer Terpene und Terpenkörper ausgeführt.

Einen breiten Raum nehmen in den Wallachschen Untersuchungen auch die zur Entwirrung der gerade in der Terpengruppe herrschenden verwickelten Isomerieverhältnisse unternommenen speziellen Arbeiten in Anspruch, die sich auf Studien über Razemie, optisches Drehungsvermögen, Molekularrefraktion, Ringsprengung, Ringschließung, Ringerweiterung, Hydratation u. a. teils physikalischer, teils chemischer Natur erstrecken.

Nachdem bereits durch die ersten Wallachschen Arbeiten die Hauptschwierigkeiten bei der Untersuchung ätherischer Öle hinweggeräumt waren, entwickelten auch andere Chemiker auf diesem Felde ihre erfolgreiche Tätigkeit.

Die im Jahre 1893 begonnenen Arbeiten A. v. Baeyers, die in den Bänden 26—34 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht sind, haben ebenfalls die Ermittlung der Konstitution der Terpene und ihrer Verwandten zum Gegenstand.

Umfaßte das Arbeitsgebiet Wallachs und v. Baeyers vornehmlich Körper mit ringförmig gebundenen Atomkomplexen, so wandte sich Semmler zunächst denen mit offener Kette zu. Semmler hatte die interessante Entdeckung gemacht, daß einige in ätherischen Ölen häufiger vorkommende Alkohole und Aldehyde wie Geraniol, Linalool, Citral und Citronellal, zu den aliphatischen Verbindungen gehören. Er fand, daß sie gerade so wie die ringförmigen, leicht in Cymol überzuführen sind. Später erstreckten sich die Untersuchungen Semmlers auf beinahe alle Gebiete der Chemie der ätherischen Öle, auf Terpene (Sabinen, Camphen, Phellandren, Dipenten), Sesquiterpene, Ketone (Menthon, Thujon, Pulegon, Fenchon, Camphenilon). Unter anderen klärte Semmler die Konstitution des Buccucamphers, des Santalols und des Myrtenols auf. Ihm verdanken wir die Kenntnis vieler bisher unbekannter Bestandteile des Eberwurzel-, des ostindischen Sandelholz-, des Pilea-, des Ayapanaöles und anderer. Die Resultate dieser Arbeiten sind fast alle in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) veröffentlicht worden.

[1]) Berl. Berichte 23 (1890) bis 41 (1908).

In den Anfang der 90er Jahre des vorigen Jahrhunderts fallen die erfolgreichen Untersuchungen Tiemanns und seiner Mitarbeiter über das Iron, den Hauptbestandteil des Irisöles, die in ihrem weiteren Verlauf zur Synthese des Ionons, des künstlichen Veilchenaromas, führten. Im Anschluß hieran veröffentlichte Tiemann zahlreiche Abhandlungen, die die Chemie des Citrals zum Gegenstand hatten.

Außer den genannten Gelehrten waren und sind noch gegenwärtig zahlreiche in- und ausländische Chemiker an der Untersuchung einzelner Öle und der Erforschung der Konstitution der Terpene und ihrer sauerstoffhaltigen Derivate beteiligt. Diese Arbeiten sind, soweit sie sich auf die Zusammensetzung der ätherischen Öle beziehen, in dem speziellen Teile dieses Buches angeführt worden.

Die Konstitutionsbestimmungen der Terpenabkömmlinge gehören wegen der großen Veränderlichkeit und besonders wegen der häufig stattfindenden Umlagerungen und Uebergänge zu den schwierigsten Aufgaben der organischen Chemie. Ein typisches Beispiel hierfür bietet der Campher.

Obwohl der Campher im reinen Zustande dem Forscher in ungeheurer Menge zur Verfügung stand, ist es doch erst nach einer Arbeit von mehreren Jahrzehnten, während der gegen 30 Strukturformeln aufgestellt wurden, gelungen, in der Bredtschen[1]) Campherformel einen allgemein anerkannten Formelausdruck zu finden, der schließlich durch Komppas Synthese des Camphers glänzend bestätigt wurde[2]).

Es ist noch kurz der Literatur seit Anfang des vorigen Jahrhunderts zu gedenken.

So lange die Gewinnung der ätherischen Öle noch größtenteils in den Apothekenlaboratorien stattfand, wurde auch die Beschreibung und die Anleitung zur Darstellung von den pharmazeutischen Handbüchern und Pharmakopöe-Kommentaren gegeben. Ebenso geschah die Veröffentlichung der Resultate wissenschaftlicher und praktischer Studien hauptsächlich in pharmazeutischen, weniger in rein chemischen Fachzeitschriften. Als

[1]) Bredt, Versammlung D. Naturf. u. Ärzte, Braunschweig 1897. Liebigs Annalen 314 (1901), 388.

[2]) Komppa und Hirn, Berl. Berichte 36 (1903), 4332.

mit Anfang der vierziger Jahre sich die Fabrikation der ätherischen Öle von den Apotheken trennte, sonderte sich auch die Literatur, und es entstanden über die ätherischen Öle besondere Werke. Die auf S. 77, Anm. 1 erwähnten Schriften Zellers[1]) waren zuerst im „Jahrbuch für praktische Pharmacie" erschienen, ehe sie in Sonderdruck herauskamen.

Bei Zeller finden wir eine Zusammenstellung der Ausbeuten, sowie die notdürftigste Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Öle und ihres Verhaltens gegen Reagentien. In dem später erschienenen Buche von Maier[2]) werden auch die wissenschaftlichen Untersuchungen berücksichtigt. Die Gewinnungsweisen und die Destillation wurden eingehend von Mieržinski[3]) beschrieben. Ein ähnliches kleines Werk rührt von Askinson[4]) her. Hier sind ferner zu nennen die in vielen Auflagen erschienene „Toilettenchemie" von Hirzel,[5]) sowie das in verschiedene Sprachen übersetzte Werk von Piesse.[6])

Die Forschungsergebnisse der ersten Zeit der Wallachschen Aera enthält das vortreffliche Handbuch von Bornemann[7]), während die zwei Bände umfassende „Odorographia" von Sawer[8]) den Schwerpunkt auf die botanische Seite legt.

Die für wissenschaftliche Arbeiten innerhalb der Terpenchemie unentbehrliche Monographie der Terpene von F. Heusler[9]) faßte die ganze zerstreute Literatur zu Ende des vorigen Jahr-

---

[1]) G. H. Zeller, Studien über die ätherischen Öle. I. Heft. Des chemischen Teils erster Abschnitt. Landau 1850. — II. Heft. Die physischen und chemischen Eigenschaften der officinellen ätherischen Öle. Stuttgart 1855. — III. Heft. Die Ausbeute und Darstellung der ätherischen Öle aus officinellen Pflanzen. Stuttgart 1855.

[2]) Dr. Julius Maier, Die ätherischen Öle, ihre Gewinnung, chemischen und physikalischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Anwendung. Stuttgart 1867.

[3]) Dr. Stanislaus Mieržinski, Die Fabrikation der ätherischen Öle und Riechstoffe. Berlin 1872.

[4]) Dr. George William Askinson, Die Fabrikation der ätherischen Öle. Wien 1876.

[5]) Dr. Heinrich Hirzel, Die Toiletten-Chemie. Leipzig 1864 und später.

[6]) S. Piesse, *The Art of Perfumery.* London 1862 und später.

[7]) Dr. Georg Bornemann, Die flüchtigen Öle des Pflanzenreichs, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung. Weimar 1891.

[8]) J. Ch. Sawer, *Odorographia.* London 1892—1894.

[9]) Dr. Fr. Heusler, Die Terpene. Braunschweig 1896.

hunderts zusammen. Das Werk wurde von F. J. Pond[1]) i. J. 1902, erweitert und ergänzt, in englischer Übersetzung herausgegeben. Auf die Sesquiterpene beschränkt sich eine kleine Schrift von O. Schreiner[2]).

Kurz nach dem Erscheinen der I. Auflage von E. Gildemeister und Fr. Hoffmann, Die ätherischen Öle, kam ein ähnliches Werk in französischer Sprache von Charabot, Dupont und Pillet[3]) heraus, sowie in Englisch ein solches von E. J. Parry[4]).

Hauptsächlich mit künstlichen, aber auch mit natürlichen Riechstoffen beschäftigen sich eine Anzahl kleinere Schriften von J. M. Klimont[5]), E. Charabot[6]), P. Jeancard et C. Satie[7]), G. Cohn[8]) und R. Knoll,[9]) während das Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe von O. Simon[10]) ausschließlich der Analyse gewidmet ist.

Unentbehrlich für den wissenschaftlich arbeitenden Terpenchemiker sind die ausgezeichneten Bearbeitungen der in Frage kommenden Gebiete von C. Harries[11]) und von O. Aschan[12]).

Das große, in den Jahren 1905—1907 in 4 Bänden erschienene Werk Semmlers[13]), Die ätherischen Öle, behandelt ausführlich mit sehr zahlreichen Literaturangaben sämtliche in

[1]) *The Chemistry of the Terpenes by* F. Heusler. *Authorized Translation by* Francis J. Pond. *Carefully revised, enlarged and corrected.* Philadelphia 1902.

[2]) O. Schreiner, *The Sesquiterpenes. A Monograph.* Milwaukee 1904.

[3]) E. Charabot, J. Dupont et L. Pillet, *Les huiles essentielles et leurs principaux constituants.* Paris 1899.

[4]) Ernest J. Parry, *The Chemistry of Essential Oils and Perfumes.* London 1899.

[5]) J. M. Klimont, Die synthetischen u. isolierten Aromatica. Leipzig 1899.

[6]) E. Charabot, *Les Parfums artificiels.* Paris 1900.

[7]) P. Jeancard et C. Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904.

[8]) G. Cohn, Die Riechstoffe. Braunschweig 1904.

[9]) R. Knoll, Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Halle 1908.

[10]) O. Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Halle 1908.

[11]) C. Harries, Einkernige hydroaromatische Verbindungen einschließlich der Terpene und Campherarten. Erschienen im Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. Leipzig 1902.

[12]) O. Aschan, Chemie d. alicyclischen Verbindungen. Braunschweig 1905.

[13]) F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen unter Berücksichtigung der geschichtlichen Entwicklung. Leipzig 1906—1907.

ätherischen Ölen aufgefundene Bestandteile und wäre somit wohl zutreffend als Chemie der Bestandteile der ätherischen Öle zu bezeichnen. Schließlich ist noch zu erwähnen ein neueres französisches Buch über die ätherischen Öle von Durvelle[2]).

Die außerordentliche Bereicherung unserer Kenntnis der ätherischen Öle in den letzten 25 Jahren hat fördernd und befruchtend auf die Praxis gewirkt, und so läuft der Entwicklung der Wissenschaft ein kräftiger Aufschwung der Industrie der ätherischen Öle und künstlichen Riechstoffe parallel. Neben älteren Fabriken, denen die Arbeitsstätten zu klein geworden waren, und deshalb bedeutend vergrößert werden mußten, entstanden in dieser Periode eine ganze Anzahl neuer Fabrikationsbetriebe im In- und Auslande.

Die Fortschritte in der Erforschung der Zusammensetzung und der Eigenschaften der ätherischen Öle haben auch den weiteren Ausbau der Analyse zur Folge gehabt. Deshalb sind auch die Anforderungen der einzelnen Arzneibücher an die ätherischen Öle präzisiert und verschärft worden. Auch werden vielfach nicht nur reine, sondern an wirksamen Bestandteilen möglichst reiche Öle verlangt. Die große Verschiedenheit der Ansprüche, die von den einzelnen Pharmakopöen an die ätherischen Öle gestellt werden, beweist, daß ihre Zusammensetzung und die Schwankungen, denen sie als Naturprodukte unterworfen sind, noch nicht genügend erforscht sind, und daß auch die Prüfungsmethoden noch zu wünschen übrig lassen. Trifft dies nun schon bei den arzneilich gebrauchten Ölen zu, die doch zu den am besten gekannten gehören, so ist dieser Mangel bei den nicht offizinellen und seltener gebrauchten noch fühlbarer. Die bisherige wissenschaftliche und technische Entwicklung unseres Gebietes berechtigt indes zu der Hoffnung, daß die noch vorhandenen Lücken in absehbarer Zeit ausgefüllt, und auch die in der Folgezeit auftauchenden Probleme in befriedigender Weise gelöst werden.

[2]) J. P. Durvelle, *Fabrication des Essences et des Parfums.* Paris 1908.

Geschichte einzelner ätherischer Öle.

Terpentinöl.

Die aus dem Terpentin (Harzbalsam) verschiedener Arten der Abietineen durch Destillation gewonnenen Öle sind schon im Altertum als πισσέλαιον[1]) und erst später als Terpentinöl bekannt und mit dem dabei erhaltenen Kolophoniumharze besonders von seefahrenden Völkern gebraucht worden. Über die Darstellung des Terpentinöls, wie sie Dioscorides[1]) beschreibt, ist am Anfang des nächsten Kapitels berichtet worden. Bei der frühen hohen Entwicklung der Firnis- und Lackindustrie der Chinesen und Japaner dürften auch dort destillierte Coniferenöle schon in früher Zeit gewonnen worden sein. Jedenfalls scheinen in primitiver Weise dargestellte Abietineenöle von allen ätherischen Ölen zuerst gewerblich und technisch in Gebrauch gekommen zu sein.

Der Name Terpentinöl ist wohl erst zur Zeit der griechischen Kultur, und zwar, gleich früheren Bezeichnungen wie Cedernöl etc., als Kollektivname für Abietineenöle gebraucht worden. Er entstammt der persischen Sprache[2]) und dürfte von dem Harzsafte der cyprischen Pistacie, *Pistacia Terebinthus* L. abgeleitet sein.

Die Terpentinölgewinnung hat in geschichtlicher Zeit ihren Anfang wahrscheinlich in den Gebieten des Kaukasus und seiner südwestlichen Ausläufer und erst im Mittelalter im mittleren und später auch im nördlichen Europa genommen. Die nordamerikanische Terpentinölindustrie hat sich in den mit Nadelwaldungen

[1]) Herodoti *Historiae*. Lib. II. 85. — Dioscorides, *De materia medica*, Lib. I. 34, 39, 80. Editio Kühn-Sprengel 1829. 1, 93. — Plinius, *Naturalis historiae libri*, Lib. XV, cap. 6—7 und Lib. XVI, cap. 22.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl. S. 77.

bedeckten atlantischen Südstaaten, namentlich Virginien und Karolina, seit dem Anfange des 18. Jahrhunderts entwickelt.[1])

Da das rohe Terpentinöl im Haushalte und im Religionskultus kaum Verwendung fand, so ist es in der frühesten Literatur nur selten berücksichtigt worden. Auf seine Erwähnung in älteren Schriften ist bereits auf S. 18, 32, 33 und 41 hingewiesen worden. Seitdem es auch in der Arzneikunde in Gebrauch kam, enthalten auch die mittelalterlichen Destillier- und Arzneibücher Angaben darüber. Nächst der Erwähnung des Terpentinöls auf S. 33 und 36 von den im 13. Jahrhundert lebenden A. Villanovus und R. Lullus, führten es im 15. Jahrhundert in ihren Schriften auf: Saladinus von Asculo[2]) und der Kanonikus Johann von Santo Amando zu Doornyk,[3]) und im 16. Jahrhundert Walter Ryff,[4]) Conrad Gesner,[5]) Joh. Baptista Porta,[6]) Valerius Cordus[7]) und Adolphus Occo.[8])

Die bis zum Anfange des 17. Jahrhunderts geltende ähnliche Bezeichnung von Alkohol und Terpentinöl als *„aqua ardens"* und *„Spiritus"* ist bereits auf S. 32 erwähnt worden; der Name *Spiritus terpenthinae* hat sich in volkstümlicher Sprachweise bis zur Gegenwart erhalten. Als *„huile aetherée"* scheint das Terpentinöl zuerst im J. 1700 bezeichnet worden zu sein.

---

[1]) Prof. Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttinger Sammlung neuer und merkwürdiger Reisen zu Wasser und zu Lande. 3 Bände. Göttingen 1754. Bd. 2, S. 418, 556; Bd. 3, S. 293, 305, 523.

Johann David Schöpf, Reise durch einige der mittleren und südlichen Staaten von Nordamerika in den Jahren 1783—1784. 2 Bde. Erlangen 1787, Bd. 2, S. 220, 223, 273.

F. A. Michaux, *Histoire des arbres forestiers de l'Amérique septentrionale.* Paris 1810.

[2]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488. Index.

[3]) *Expositio* Janis de Santo Amando *supra antidotarii* Nicolai *incipit feliciter.* „Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis . . . et ardet ut ignis graecus cum oleo benedicto etc." In der Ausgabe des auf Seite 27, Note 4 genannten Werkes vom Jahre 1589, fol. 228b.

[4]) Gualtherius Ryff, New groß Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francofurti 1556, fol. 180.

[5]) Ein köstlicher theurer Schatz Euonymi Philiatri darinnen enthalten sind vil heymlicher guter stück der artzney. Editio 1555. Vol. 1 p. 238.

[6]) Gio. Batt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Editio 1589.

[7]) *Dispensatorium Noricum.* 1546.

[8]) *Pharmacopoea pro Republica Augustana.* 1564.

Die ersten Untersuchungen galten wesentlich dem Verhalten des Öles bei niedriger Temperatur. Margueron[1]) will im Jahre 1794 bei der Abkühlung von Terpentinöl auf —22° R. kristallinische Erstarrung beobachtet haben. Kristalle waren auch schon im J. 1727 von Cl. Jos. Geoffroy beim Abkühlen der Dämpfe im Halse der Retorte, bei der Destillation des Öls bemerkt worden. Wie alle erstarrenden Bestandteile destillierter Öle bezeichnete man auch diese nadelförmigen, vermutlich aus Pinolhydrat bestehenden Kristalle zu jener Zeit als Terpentin„campher".

Bei Gelegenheit der Darstellung des sogenannten *Liquor antarthriticus Pottii,* bei welcher Chlorwasserstoff in Terpentinöl geleitet wird, erhielt der Apotheker Kindt in Eutin[2]) im J. 1803 eine feste kristallinische Masse,[3]) die er für künstlich dargestellten Campher hielt. Die Verbindung wurde von Gehlen[4]) und von Dumas[5]) näher untersucht. Die erste Elementaranalyse des Terpentinöls wurde im J. 1817 von Houton-Labillardière[6]) ausgeführt. In demselben Jahre wurde auch an Terpentinöl zuerst das Rotationsvermögen eines ätherischen Öles bestimmt.

Amerikanisches Terpentinöl.

Der Ursprung der mächtigen Terpentinindustrie der Vereinigten Staaten ist in den gewaltigen Nadelholzwäldern der Staaten Nord- und Süd-Karolina, Georgia und Alabama zu suchen. Die Produkte dieser Industrie waren bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts nur Teer und Pech, welche wesentlich beim Schiffbau und beim Schiffahrtsbetriebe gebraucht, und daher mit dem Namen *„Naval stores"* bezeichnet wurden.[7]) Die Herstellung von

---

[1]) Journ. de Chim. et de Phys. 2 (1794), 178. — Crells Chem. Annal. 1795. II. 195, 310 u. 430.

[2]) Trommsdorfs Journ. der Pharm. 11 II. (1803), 132.

[3]) Pinenmonochlorhydrat, $C_{10}H_{17}Cl$.

[4]) Gehlens Allgem. Journ. für die Chemie 6 (1819), 462—469.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. II. 52 (1833), 400. — Liebigs Annalen 9 (1834), 56.

[6]) Journ. de Pharm. II. 4 (1818), 5.

[7]) Die früheste Erwähnung des Bezuges von Teer und Pech und der Gewinnung von Terpentin in Virginien befindet sich im Bande 1 der *„Calendar of State Papers. Colonial Series"* für die Jahre 1574 bis 1660 in der *„Public Record office"* in London. Dieser Band enthält aus dem Jahre 1610 *„Instructions for suche thinges as are to be sente from Virginia"* und dabei

Terpentinöl und Kolophonium scheint erst nach der Mitte des 18. Jahrhunderts in Nord-Karolina und Virginien begonnen zu haben. Der als sorgfältiger Beobachter bekannte schwedische Reisende Prof. Peter Kalm durchforschte die atlantischen Provinzen der damaligen britischen Kolonie von Quebec bis Virginien während der Jahre 1749 und 1750, berichtete indessen nur über die Bereitung von Teer und Pech.[1]) Erst spätere Reisende und Berichte erwähnen die Gewinnung von Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium in Karolina, z. B. auch Dr. Johann David Schöpf, welcher die atlantischen Staaten im Jahre 1783 bis 1784 von Kanada bis Florida,[2]) und François André Michaux, der etwa zwanzig Jahre nach dem längeren Aufenthalte seines Vaters, des bekannten Botanikers André Michaux in Nordamerika, dieses im Anfange des vorigen Jahrhunderts bereist hat.[3])

Der Verbrauch von Terpentin, Terpentinöl und Kolophonium beschränkte sich indessen bis zu dem Jahre 1820 nur auf die damals noch geringfügigen Bedürfnisse der inländischen Industrie. Die Ausfuhr von Öl und Harz nach England war unbedeutend. Bis zum Jahre 1830 hatte die Terpentingewinnung ihren Sitz auf den Küstengebieten zwischen dem Tarflusse im Norden und dem Cape-Fairflusse im Süden des Staates Nord-Karolina mit den Hafenstädten New Bern, Wilmington und Washington in Nord-Karolina als Stapelplätzen. Die Destillation des Terpentins wurde in gußeisernen Destilliergefäßen betrieben.

Zu Anfang der dreißiger Jahre erfuhr die Verwendung von Terpentinöl in der Großindustrie eine bedeutende Erweiterung.

---

ein gedrucktes Heftchen „*The Booke of the Commodities of Virginia.*" — In beiden sind unter den Produkten der Provinz Virginia auch Pech, Teer, Harz und Terpentin genannt und die erstere Liste enthält eine kurze Angabe über die noch heute gebräuchliche Gewinnungsweise des Terpentins. (Dan. Hanbury, in *Proceed. Americ. Pharm. Ass.* 19 [1871], 491).

[1]) Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748 bis 1750 von Prof. Peter Kalm in „Göttingsche Sammlung neuer und merkwürdiger Reisen zu Wasser und zu Lande." Göttingen 1754—1764 Bd. 2, S. 418, 474; Bd. 3, S. 305, 523.

[2]) Reise durch einige der mittleren und südlichen Vereinigten Nordamerikanischen Staaten in den Jahren 1783 und 1784 von Dr. Johann David Schöpf. Erlangen 1788. Bd. 2, S. 141, 247—252.

[3]) *Histoire des arbres forestiers de l'Amérique septentrionale*, par F. André Michaux. Paris 1810. Tom. 1, p. 73.

Es geschah dies vor allem durch den ausgiebigeren Gebrauch der Ölfarben und damit durch das Emporkommen der Firnis- und Lack-, sowie der Kautschukindustrie, und endlich durch die vom Jahre 1839 an erfolgte Einführung einer Mischung von Terpentinöl mit Alkohol unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Camphin etc., als Beleuchtungsmaterial. Dieses war bis zur Einführung von Petroleum *(Kerosene)* um das Jahr 1860 das billigste Beleuchtungsmittel. Im weiteren hatte der Verbrauch des Terpentinöls durch die im Laufe der dreißiger Jahre durch Comstock, Hancock, Macintosh, Chaffee und besonders durch Lüdersdorff eingeführten Zubereitungsweisen in der Kautschukindustrie beträchtlich zugenommen.

Dieser bedeutend vermehrte Konsum von Terpentinöl führte im Jahre 1834 die Vergrößerung der Terpentinindustrie und eine ergiebigere Gewinnungsweise des Öles durch die Einführung besserer, und zwar kupferner Destilliergeräte herbei, wodurch auch gleichzeitig das Kolophonium in besserer Qualität gewonnen wurde.[1]) Die Ausfuhr amerikanischen Terpentinöles und Kolophoniums nach England und in den Welthandel nahm aber erst gewaltige Dimensionen an nach der Aufhebung des Einfuhrzolles in England im Jahre 1846, erlitt indessen während der vierjährigen Industrie- und Handelsstockung im Bürgerkriege in den Jahren 1861 bis 1865 eine Unterbrechung.

Bis zum Jahre 1837 bestand in Karolina die Meinung, daß die südwärts gelegenen großen Kieferwaldungen wegen des Bodenunterschiedes und der klimatischen Verhältnisse für die Terpentingewinnung weniger günstig seien. Im genannten Jahre angestellte größere Versuche ergaben indessen den Irrtum dieser Ansicht, und die Terpentinindustrie verbreitete sich bei der großen Nachfrage und der zunehmenden Spekulation sehr schnell nach Süd-Karolina und Georgia, und späterhin auch nach Alabama, Louisiana und Mississippi[2]). Mit der Einführung leichter transportabler Kupferdestillierblasen wurde auch die Destillation mehr und mehr an den Produktionsorten ausgeführt, sodaß

---

[1]) *The forests, forest lands and forest products of Eastern North Carolina.* By W. W. Ashe. Raleigh N. C. 1894.

[2]) Carl Mohr, *The timber pines of the Southern United States.* Washington 1897. p. 69. — Die Gewinnung und Verarbeitung des Terpentins im Süden der Ver. Staaten. Pharm. Rundschau (Neuyork) 2 (1884), 187.

die „Terpentinfarmen“ fortan anstatt des Terpentins die fertigen Produkte, Öl und Kolophonium, nach den Küstenstapelplätzen lieferten. Bei der großen Steigerung des Konsums an Terpentinöl fand zeitweilig eine starke Überproduktion an Harz (Kübelharz und Kolophonium) statt, die mit einer empfindlichen Entwertung Hand in Hand ging.

Diese Mißverhältnisse glichen sich zu Ende der sechziger Jahre wieder aus. Durch die Vergrößerung der Produktionsgebiete trat schließlich auch eine Überproduktion an Öl ein, die um so empfindlicher war, als mit der allgemeinen Einführung des Petroleums als Beleuchtungsmaterial, sowie auch für andere bisher vom Terpentinöl gedeckte Zwecke, beträchtliche Verbrauchsquellen desselben aufhörten. Andrerseits aber gewannen Verwendung und Konsum von Kolophonium in verschiedenen Gewerben und Industriezweigen neue und sehr große Absatzgebiete.

Die Terpentinindustrie in den amerikanischen Südstaaten entwickelte sich weiter mit der Verbilligung der Verkehrswege durch Eisenbahnbau und der Benutzung schiffbarer Wasserwege zu den gewaltigen Dimensionen ihres derzeitigen Betriebes.

Französisches Terpentinöl.

Die Terpentingewinnung aus der Seestrandkiefer *Pinus Pinaster* Solander muß im Südwesten Frankreichs schon in frühen Zeiten betrieben worden sein,[1]) denn man hat an der dortigen Küste mehrfach versteinerte Baumstämme gefunden, an denen die für die Harzung charakteristischen Verwundungen sichtbar waren. Aus geschichtlicher Zeit ist bekannt, daß nach Urkunden aus den Jahren 1382 und 1383 dem Captal de Buch Archambault de Grailly von König Richard II. von England erlaubt worden war, auf seinem Gebiete Harzmärkte abzuhalten. Wahrscheinlich sind die Anpflanzungen der Strandkiefer ursprünglich zum Schutze der Dünen angelegt worden. Die dauernde Festlegung dieser gelang erst nach vielen mißglückten Versuchen zu Ende des 18. Jahrhunderts. Das von dem Ingenieur Brémon-

[1]) O. A. Oesterle, Die Harzindustrie im Südwesten von Frankreich. Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 11 (1901), 217.

tier ausprobierte Verfahren, den Sand zu besäen, wird noch heute vom Staate ausgeübt.

Die jetzt noch übliche Methode, den aus den Bäumen fließenden Terpentin in irdenen Töpfen aufzufangen, rührte von Hector Serres (1836) und von Hugues (1840) her.

Die Destillation des Terpentinöles wird in Frankreich seit dem Jahre 1783 betrieben.[1])

Terpentinöl aus venetianischem (Lärchen-) Terpentin.

Der Lärchenterpentin war schon den Römern wohlbekannt und findet in dem Werke des Zeitgenossen Caesars, Vitruvius,[2]) sowie in denen des Dioscorides,[3]) des Plinius[4]) und Galen Erwähnung. Im Mittelalter gehörte der Lärchenterpentin zu den geschätzteren Balsamarten; den Namen venetianischer Terpentin erhielt er im 15. Jahrhundert,[5]) als er von Venedig aus, dem damaligen Mittelpunkte des Drogenmarktes, in den Handel kam.

Lärchenöl *(Oleum Laricis)* wird zuerst erwähnt in den Werken von Matthiolus[6]) und Conrad Gesner.[7])

Terpentinöl aus Kanadabalsam.

Die erste Erwähnung des in Amerika den Eingeborenen wohl seit langem bekannten Kanadabalsams geschah in europäischen Reiseberichten von dem in den Jahren 1606 bis 1607 Kanada bereisenden Marc Lescarbot.[8]) Er bezeichnete den Balsam als gleichwertig mit dem venetianischen. In Europa scheint Kanadabalsam indessen erst im 18. Jahrhundert auf den Markt gelangt zu sein.[9])

---

[1]) Les corps gras industriels 34 (1908), 179.

[2]) Marcus V. P. Vitruvius, „*De architectura*" Vol. 2, p. 9.

[3]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829, Bd. 1, S. 95.

[4]) Plinius, *Naturalis historiae libri* 39. Littrés Ausgabe. Cap. XVI, 575.

[5]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 80.

[6]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia*, Edit. 1598, tom. I, p. 103.

[7]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher Schatz. Zürich 1555. S. 289.

[8]) M. Lescarbot, *Histoire de la Nouvelle-France.* 1612. Edit. Ed. Tross. Paris 1866. p. 805, 811, 820.

[9]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie, S. 92.

Cypressenöl.

Cypressenöl war bereits i. J. 1672 (vg. S. 66) bekannt. Es wurde i. J. 1892 von J. M. Bravo[1]) als Mittel gegen Keuchhusten empfohlen und 1894 von Schimmel & Co.[2]) im Großen hergestellt und in den Handel eingeführt. Im Leipziger Kinderkrankenhaus von Geheimrat Professor Dr. Soltmann bei einer großen Anzahl von Patienten ausgeführte Versuche[3]) bestätigten die außerordentliche Wirksamkeit des Öles bei Keuchhusten.

Wacholderbeeröl.

Wacholderbeeröl wurde als *Oleum de granis Juniperi* 1521 in der Ratsapotheke in Braunschweig vorrätig gehalten.[4]) Seine Darstellung ist von Valerius Cordus[5]) 1546 beschrieben worden.

Die Ausbeute der Wacholderfrüchte an ätherischem Öle ermittelten Cartheuser[6]) und Spielmann.[7])

Das destillierte Wacholderholzöl ist in mittelalterlichen Destillierbüchern mehrfach erwähnt und in den Arzneibüchern und Taxen des 16. Jahrhunderts gleichzeitig mit dem destillierten Öle der Früchte aufgeführt worden.[8])

Das empyreumatische, durch trockene Destillation gewonnene Wacholderteeröl, Kadeöl, *Oleum Cadinum*, das wohl nur selten aus dem Holze des eigentlichen Wacholders, *Juniperus*

[1]) Deutsche Medizinal-Zeitung 13 (1892), 45. Nr. 4.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 70 und April 1895, 22.

[3]) O. Soltmann, Keuchhusten und Cypressenöl. Therapie der Gegenwart. März 1904.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl. S. 898.

[5]) Valerii Cordi *Dispensatorium Noricum* p. 404.

[6]) *Fundamenta materiae medicae* 1738. Vol. 2, p. 346.

[7]) *Ibid.* Vol. 2, p. 272.

[8]) Saladini *Compendium aromatariorum.* 1488. *Index.* — H. Gualther. Ryff, New gross Destillirbuch wohl gegründeter künstlicher Destillation. Francof. 1556, fol. 181. — Val. Cordi *Dispensatorium Noricum.* 1546. — Ein köstlicher Schatz Euonymi Philiatri. Editio 1555, p. 228, 232, 306. — Van Helmont, *Ortus medicinae vel opera et opuscula omnia.* Editio Lugdunensis 1648. *De febribus.* Cap. IV, p. 33. — Schnellenberg, Artzneybuch. Königsberg 1556, p. 35. — *Estimatio materiae medicae in usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis.* Autore Matthaeo Flacco. Berolini 1574. — Frankfurter Taxe. 1582.

communis, vielmehr aus dem von *J. Oxycedrus* hergestellt wurde, war schon zur Zeit der Römer bekannt.[1]) Seine Darstellung beschreibt Mesue der Jüngere[2]), der im Jahre 1015 starb.

Sadebaumöl.

Der Sadebaum ist schon von den Römern arzneilich und in der Tierheilkunde gebraucht worden,[3]) wie denn auch der Name „*Sabina*" von dem nordöstlich von Rom gelegenen Berglande der Sabiner entnommen sein dürfte. Auch Dioscorides[4]) und Plinius[5]) erwähnen die Pflanze. Karl der Große trug im 9. Jahrhundert durch Aufzählung des Strauches in seinem „*Capitulare*" zu seiner Kultur im Norden der Alpen bei.[6]) Auch in den Schriften der Äbtissin Hildegard von Bingen[7]) ist Sadebaum als Heilmittel erwähnt, ebenso von dem im 12. Jahrhundert lebenden Otto von Meudon (Macer Floridus) unter den von ihm gepriesenen 77 Heilmitteln.[8])

In England scheint der Strauch schon vor der Eroberung durch die Normannen kultiviert und benutzt worden zu sein.[9])

---

[1]) Dioscorides, *De Materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 102. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Cap. XXIV, 36. Editio Littré 1877. Vol. 1, p. 142. — Scribonius Largus, *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich 1887, p. 47, 55, 56. — Joannes Actuarius, *De medicamentorum compositione,* J. Ruellio interprete. Basiliae 1540, fol. 30. — Matthaeus Platearius in „*Circa instans*", in Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin zur Kenntnis der griechischen, lateinischen und arabischen Schriften. 2. Aufl. Leipzig 1841, S. 299,

[2]) Mesue, *Antidotarium* seu *Grabbadin medicamentorum* libri XII. Caput 12. „De oleis". Vgl. S. 26.

[3]) Marcus Porcius Cato, *De re rustica,* p. 70. — Editio Nisard, p. 25. — Meyers Geschichte der Botanik. Bd. 1, S. 344.

[4]) Pedanii Dioscoridis Anazarbei *De Materia medica libri quinque.* — Editio Kühn-Sprengel 1829, Vol. 1, p. 104.

[5]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Cap. XVII, 21 und cap. XXIV, 61. — Editio Littré 1877. Vol. 1, p. 623 und vol. 2, p. 149.

[6]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.*

[7]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* — Editio Migne 1885, p. 1145.

[8]) Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum Walafridi Strabonis, Ottonis Cremonensis et Joannis Folcz carminibus similis argumenti.* Neapoli 1487. — Editio Choulant, Lipsiae 1832.

[9]) Cockayne, *Leechdoms, wortcunning and Starcraft of early England.* 1865. Vol. 2, p. 12.

Zur Zeit des allgemeinen Gebrauches der destillierten (gebrannten) Wässer wurde auch *Aqua sabinae* dargestellt, und es ist in den auf S. 42 bis 60 genannten bekannteren Destillierbüchern aufgeführt.

Das destillierte Öl findet sich zuerst in der Taxordnung der Stadt Frankfurt a/M. vom Jahre 1587 erwähnt und wurde zu Ende des 17. Jahrhunderts von Joh. Begninus beschrieben.[1]) Über die Ausbeute an Öl scheint zuerst Friedrich Hoffmann um das Jahr 1715[2]) Versuche angestellt zu haben; G. W. Wedel untersuchte das Öl mit den Hilfsmitteln seiner Zeit im Jahre 1707.[3]) Die erste chemische Untersuchung führte Dumas im Jahre 1834 aus.[4])

Libanon Cedernöl.

Nach Herodot und Diodor wurde bei den Ägyptern Cedernöl zum Einbalsamieren von Toten verwendet; auch Plinius erwähnt *oleum cedrinum* und seinen Gebrauch zum Konservieren von Leichen.[5]) Die Darstellung dieses Öles nach Herodot, Dioscorides und Plinius ist am Anfang des folgenden Kapitels beschrieben worden. Ob dies indessen das Öl der Libanonceder (*Cedrus Libani* Barr.) gewesen ist, kann zwar vermutet werden, dürfte aber kaum mit Sicherheit festzustellen sein.

Der Baum ist seines dauerhaften Holzes wegen im alten Testament oft erwähnt worden.[6])

---

[1]) Johannis Begnini *Tyroceynium chymicum,* in Joh. Hartmannii, *Opera omnia medico-chymica congesta atque pluribus aucta a Conrado Johrenio.* Francofurti ad Moenum 1690. Vol. III, p. 27.

[2]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia-physico-medica. Liber 65. Observatio 1. De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda.*

[3]) G. W. Wedel, *Dissertatio de Sabina.* Jenae 1707.

[4]) Liebigs Annalen 15 (1835), 159.

[5]) Herodot II. 85. — Diodor, lib. I. 91. Nach R. Sigismund, Die Aromata. Leipzig 1884, S. 5.

[6]) In den Schriften des alten Testamentes sind Coniferennutzhölzer vielmals und unter Namen genannt und übersetzt worden, welche für die wirkliche Herkunft der Hölzer nicht immer zutreffend sein mögen. Bei Cedern- und Tannenholz mag im allgemeinen wohl die Libanonceder gemeint sein. Solche Angaben sind z. B.: 3. Mose, Kap. 14, V. 4. — 1. Könige, Kap. 4, V. 33; Kap. 5, V. 6, 8, 10; Kap. 6, V. 9, 15, 18, 20, 26; Kap. 7, V. 2, 3, 7, 12, 14; Kap. 10, V. 27. — 2. Chronica, Kap. 2, V. 8; Kap. 3, V. 5, 9; — Jesaias, Kap. 14, V. 8; Kap. 37, V. 24, 60, 61. — Hesekiel, Kap. 27, V. 2. — 2. Samuelis, Kap. 6, V. 5. — Sacharja, Kap. 11, V. 1—2. — Offenbarung Johannis, Kap. 18, V. 12.

Andropogon (Cymbopogon)öle.

Die aromatischen Grasarten, die uns gegenwärtig eine Anzahl wertvoller ätherischer Öle, z. B. Palmarosa-, Gingergras-, Citronell-, Lemongras- und Vetiveröl liefern, sind schon im Altertum ihres Wohlgeruches halber zur Aromatisierung von Wein und der Tonbecher zum Trinken desselben, der sogenannten „Rhodischen Becher",[1]) sowie zur Bereitung wohlriechender Salben und Öle,[2]) zu Räucherungen im Religionskultus und bei Festgelagen zur Bereitung von Lagerstätten gebraucht worden. Diese Grasarten sind in Sanskritschriften, im alten Testamente[3]) und in anderen Dokumenten des Altertums unter verschiedenen Bezeichnungen erwähnt worden. Die in den Bibelübersetzungen und anderen alten Schriften unter den Spezereien und Salbölen[4]) mehrfach genannten *Narde, Stakte, Schönos* etc. scheinen zuweilen auch als gleichbedeutende Bezeichnung für die wohlriechenden Andropogongräser und deren Wurzeln gegolten zu haben. Von diesen dürfte im Altertum *Andropogon laniger* Desf. die bekannteste Art gewesen sein, da sie im nördlichen Indien, in Tibet, Persien und Arabien bis Ägypten, Nubien und Äthiopien verbreiteter war als die anderen Arten. Ursprünglich[5]) aber und in neuerer Zeit gilt der Name Narde nur für die aromatischen Wurzeln der in dem nordindischen Himalaya einheimischen zur Familie der *Valerianaceae* gehörigen *Nardostachys Jatamansi* D. C. und allenfalls auch für die der in den europäischen Alpen einheimischen *Valeriana celtica* L.

Die griechischen und römischen Schriftsteller verstanden unter den als σχοῖνος oder σχοῖνος, auch als *Juncus* bezeichneten

[1]) Athenaei Naucratitae *Deipnosophistarum.* Lib. XV, p. 472. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. V, p. 64, 65 und lib. XIV, p. 15. — Horatii *Carmina.* XII, 16—17:

„Nardo vina merebere
Nardi parvus onyx eliciet cadum."

[2]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Lib. 1, p. 52. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XIII, p. 2.

[3]) 2 Mose, Kap. 30, V. 34. — Hohe Lied, Kap. 4, V. 13—14.

[4]) Wilhelm Nowack, Lehrbuch der hebräischen Archäologie. Freiburg 1894. Bd. 1, S. 133.

[5]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Lib. I, 6 u. 77.

Spezereien wahrscheinlich dieselben aromatischen Andropogonarten.[1]) Im Abendlande scheinen diese niemals angepflanzt oder in getrockneter Form eingeführt worden zu sein.

Die erste Erwähnung der Andropogongräser[2]) von europäischen Reisenden befindet sich in den Werken von Garcia da Orta,[3]) van Rheede tot Draakenstein, — um die Mitte des 17. Jahrhunderts Statthalter der Holländisch-Ostindischen Kompagnie auf der Malabar Küste,[4]) — und von G. E. Rumpf (Rumphius, auch Plinius indicus), in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts holländischem Statthalter auf Amboina.[5]) Die erste Probe destillierten Andropogonöles, nämlich Lemongrasöls, soll im Jahre 1717 von den Molukken nach Europa gelangt sein.[6]) Die Destillation dieser Öle im Großen und ihre Einführung in den Welthandel und in die Industrie scheint indessen erst im Jahre 1820 begonnen zu haben. In diesem Jahre erwähnt der längere Zeit als Direktor des botanischen Gartens in Calcutta lebende Botaniker William Roxburgh das Lemongrasöl als von den Molukken kommend.[7]) Im Jahre 1832 gelangte die erste größere Handelssendung dieses Öles nach London. Seitdem hat es, sowie das Palmarosaöl und etwas später auch das Citronellöl, in der Parfümerie und besonders in der Seifenindustrie zunehmend Verwendung gefunden. Infolge der immer größer werdenden Nachfrage ist die Kultur des Citronellgrases auf Ceylon bedeutend ausgedehnt und im letzten Jahrzent des vorigen Jahrhunderts auch auf Java mit großem Erfolge eingeführt worden.

---

[1]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Lib. I, p. 2, 16, 17. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 30. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, p. 26, 59, 62 und lib. XIII, p. 2.

[2]) Eingehend ist die Geschichte der einzelnen Gräser, behandelt von Otto Stapf. *„The Oil-Grasses of India and Ceylon."* Bulletin of Miscellaneous Information Royal Botanic Gardens, Kew. 1906. Nr. 8. S. 297.

[3]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da Intia, e assi dalguas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563.

[4]) Van Rheede, *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodami 1678—1703.

[5]) Rumphius, *Herbarium amboinense.* Amstelodami 1741—1755.

[6]) *Ephemerides naturae curiosorum.* 5—6 cent. London (1717). Appendix p. 157. — *Medical and Physical Transactions.* London. Vol. 1 (1825), p. 367 und Vol. 3 (1827), p. 231.

[7]) Roxburgh, *Flora indica,* edited by Carey and Wallich. 1820—1824. Calcutta. Vol. 1, p. 280.

Calmusöl.

Die Calmuswurzel ist als Gewürz und Arzneimittel schon in den Schriften des Altertums genannt worden, so in der *Ayur-Vedas,*[1]) im alten Testamente[2]) und anderen ältesten Dokumenten. Auch in den naturwissenschaftlichen Schriften der Griechen und Römer[3]) ist Calmus mehrfach erwähnt worden. Im Mittelalter machte man noch einen Unterschied zwischen asiatischem und europäischem Calmus; später wurden Handelssorten verschiedener Länder unterschieden. Odoardo Barbosa[4]) erwähnt um das Jahr 1511 Calmus unter den aus dem südlichen Indien nach Portugal eingeführten Spezereien, und Matthias Lobelius aus Flandern[5]) erklärte in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts den über Venedig nach Antwerpen gelangenden Calmus für besser als den aus Siebenbürgen und Rußland kommenden. Rheede lieferte zuerst eine gute Abbildung der Pflanze.[6])

In Polen[7]) soll Calmus im 13. Jahrhundert und in Deutschland[8]) erst im 16. Jahrhundert gepflanzt worden sein und von da an weitere Verbreitung gefunden haben.[9]) Auch in Nordamerika ist Calmus einheimisch, und, wenn auch nicht allgemein, von

[1]) Seite 17, Note 1. — Royle, *Essay on the antiquity of Hindoo Medicine.* London 1837, p. 28 und 34.

[2]) 2. Mose, Kap. 30, V. 23. — Jesaias, Kap. 43, V. 24. — Hesekiel, Kap. 27, V. 19. — Hohe Lied, Kap. 4, V. 14.

[3]) Agatharchides, *De mari Erythraeo,* p. 97. — Theophrasti *Historia plantarum* Lib. 9. 7. — Dioscorides, *De materia medica.* Lib. I. 17 und 52. Editio Kühn-Sprengel, pag. 11. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII. 12, 48. Lib. XXV. 100. — Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.* — Strabonis *Geographica* XVI. 4.

[4]) Ramusio, *Della navigationi et viaggi.* Venetia, 1554. fol. 413—417. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876. S. 15.

[5]) Mathiae de Lobel et Petri Penae *Nova stirpium adversaria.* London 1576. pag. 29.

[6]) *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodamo. 1678—1703. Vol. XI. (1692), Tab. 48 u. 49.

[7]) Rostafinski, *Florae Poloniae Prodromus* 1873, p. 12. — Clusius, *Rariorum plantarum historia.* Antwerpiae 1601. fol. 230 und 232.

[8]) Bock, Teutsche Speiskammer. Strassburg 1550. S. 104. — Matthioli *Commentarii in Dioscoridem.* 1544. Editio 1565, p. 20. — Joach. Camerarius, *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588, p. 5.

[9]) Die Annahme, daß Calmus erst seit dem Jahre 1574 durch Charles de l'Escluse (Clusius), welcher vom Jahre 1573—1588 in Wien lebte, von dort aus durch botanische Gärten und anderweitig verbreitet worden sei

Nova Scotia bis Florida und westwärts bis Minnesota, Iowa und Kansas verbreitet. Er wurde von Botanikern zuerst von Joh. David Schöpf im Jahre 1783 in Pensylvania und New Jersey beobachtet.[1])

Das destillierte Calmusöl ist in Apotheker- und Spezereitaxen zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden. Die Ausbeute an ätherischem Öle bei der Destillation des Wurzelstocks wurde zu Anfang des 18. Jahrhunderts von Fr. Hoffmann,[2]) Caspar Neumann[3]) und um die Mitte des 18. Jahrhunderts von Joh. Friedr. Cartheuser[4]) ermittelt. Die ersten Untersuchungen des Öles scheinen von Joh. Ad. Wedel[5]) im Jahre 1718, und von Joh. Barth. Trommsdorff im Jahre 1808[6]) gemacht worden zu sein. Spätere Untersuchungen sind von Martius[7]) im Jahre 1832, von Schnedermann[8]) im Jahre 1842, von J. H. Gladstone[9]) im Jahre 1863, von A. Kurbatow[10]) im Jahre 1873 ausgeführt worden.

Safranöl.

Der Safran ist schon in der Literatur des Altertums unter den Spezereien, sowie als Arznei- und Färbemittel oftmals erwähnt worden[11].) Zur Zeit der Araber wurde seine Kultur be-

(Luerssen, Handbuch der systematischen Botanik Bd. 2, S. 320), dürfte bei der Verbreitung der Pflanze bis in weit entlegene Gegenden nicht durchweg zutreffend sein. (Engler u. Prantl, Natürliche Pflanzenfamilien. T. II. Abt. III. S 118.)

[1]) Schöpf, *Materia medica americana.* Erlangae 1787.

[2]) Fr. Hoffmannii *Opera omnia physico-medica.* 1740. Liber 65. *Observatio* 1.: *De oleis destillatis atque eorum destillatione observanda.* p. 8.

[3]) Casp. Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, p. 272.

[4]) Siehe Seite 76, Note 2.

[5]) Joh. Adolf Wedel, *De Calamo aromatico.* Dissertatio. Jenae 1718.

[6]) Trommsdorffs Journal der Pharmazie 18 II. (1809), 122.

[7]) Liebigs Annalen 4 (1832), 264 u. 266.

[8]) *Ibid.* 41 (1842), 374.

[9]) Journal chem. Soc. 17 (1864), 1 ff.; Ref. Jahresb. f. Chem. 1863, 546 u. 547.

[10]) Liebigs Annalen 173 (1874), 4.

[11]) Hohe Lied Salomonis, Kap. 4, V. 14. — Homeri Ilias, 14, 348. — Dioscorides, *De Materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel.

sonders in Persien[1]) und in Spanien[2]) gepflegt. Die Kreuzzüge trugen wohl auch zur Einführung der Pflanze im Abendlande bis nach England hin bei.[3]) Im Levantehandel spielte Safran unter den kostspieligeren Spezereien eine erhebliche Rolle und wurde als wichtiges Objekt für Zoll und wegen der überhandnehmenden Verfälschung mit den Blüten von *Carthamus tinctorius* und anderen Pflanzenteilen vielmals Gegenstand strenger gesetzlicher Verordnungen.[4]) Der Safranhandel gewann im Mittelalter solche Bedeutung, daß sich in manchen größeren deutschen Städten die Gewürz- und Spezereihändler als „Safranzünfte" zu besonderen Gilden vereinigten.[5])

In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika scheint der Safran durch deutsche Einwanderer in der ersten Hälfte des

---

Vol. 1, 39. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XXI, 17 u. 81. — Virgilii *Georgica.* Lib. IV, 109. — Alex. Tralliani *medici libri duodecim, graece et latine.* Basiliae 1556. Deutsche Ausgabe von Th. Puschmann. Wien 1878. — Matthaeus Platearius, *„Circa instans"* in Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin zur Kenntnis der griechischen, lateinischen und arabischen Schriften. 2. Aufl. Leipzig 1841. S. 299. — Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Uebergange aus Asien nach Griechenland und Italien. 3. Aufl. 1877. S. 225—231. — *Liber pontificalis.* Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177.

[1]) Istachri, Buch der Länder. Deutsch von Mordtmann. S. 87, 93, 124 und 126. — Edrisi, *Géographie, traduite* par Amédée Jaubert. 1836. p. 168 und 192. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 3, S. 282, 284, 299. — Bretschneider, *Chinese Botanical Works.* Foochow 1870. p. 15. — Ibn Baitar, *Traité des Simples.* Edit. Leclerc. 1881. Vol. 2, p. 209.

[2]) *Le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde 1873. p. 33, 109.

[3]) Conrad et Waldmann, *Traité du Safran du Gâtinais.* Paris 1846. p. 20. — Morant, *History and Antiquities of Essex.* 1768. Vol. 2, p. 545. — *Revue pharmaceutique.* 1858, p. 58. — Douglass, *Philosophical Transactions.* November 1728, p. 566.

[4]) Simonsfeld, Der Fondaco dei Tedeschi in Venedig und die deutsch-venetianischen Handelsbeziehungen. Stuttgart 1887. S. 35. — Mone, Zeitschrift für die Geschichte des Oberrheins 5 (1854), 28. — Warnkönig, *Histoire de la Flandre.* Vol. 4 (1851), S. 449. — Flückiger, Schweizerische Wochenschrift für Pharmazie 19 (1881), 109. — Falke, Geschichte des deutschen Handels. 1859. Bd. I, S. 269. — Elben, Zur Lehre von der Warenfälschung. Dissertatio. Tübingen 1881. S. 37. — Flückiger, Beiträge zur älteren Geschichte der Pharmazie in Bern. 1862. S. 6. — Roth, Geschichte des Nürnbergischen Handels. 1802. Bd. 4, S. 221. — Beckmann, Beiträge zur Geschichte der Erfindungen. 1784. Bd. 2, S. 88 u. 91. — Peters, Aus pharmazeutischer Vorzeit. 1899. Bd. 2, S. 225—229.

[5]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876. S. 46 u. 66.

18. Jahrhunderts eingeführt worden zu sein. Peter Kalm fand im Jahre 1748 Safrankulturen in der Nähe von Philadelphia und in New Jersey,[1] und Joh. David Schöpf im Jahre 1783 solche bei Lancaster in Pennsylvania.[2]

Das destillierte Safranöl ist zuerst von Walter Ryff[3] und Conrad Gesner[4] erwähnt und in städtischen Preisregulationen in der Nürnberger Taxe vom Jahre 1613 aufgeführt worden. In den älteren Arzneibüchern ist es unberücksichtigt geblieben. Der Gehalt des Safrans an ätherischem Öl scheint zuerst im Jahre 1670 ermittelt worden zu sein.[5] Eine Untersuchung des Safrans und seiner Bestandteile unternahmen Bouillon Lagrange und Vogel im Jahre 1810.[6] Im Jahre 1821 untersuchte Henry den Farbstoff des Safrans und kam dabei zu der Annahme, daß die Ausbeute an ätherischem Öle bei der Destillation fast doppelt so groß sei, wenn dem Destillationswasser auf jede Unze trockenen Safrans 8 Unzen Kochsalz und 4 Unzen Kalilauge zugesetzt werden.[7]

Zitwerwurzelöl.

Die Zitwerwurzel ist im 6. und 7. Jahrhundert unserer Zeitrechnung von Aetius, Paulus Aegineta und anderen Schriftstellern als aus Indien kommend, wo sie längst in Gebrauch war, erwähnt worden. Im Abendlande wurde sie im Anfange des 8. Jahrhunderts bekannt.[8] Seitdem ist Zedoaria unter den Gewürzen[9]

---

[1] Prof. Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 135.

[2] Joh. David Schöpf, *Materia medica Americana potissimum regni vegetabilis*. Erlangae 1787.

[3] Gualtherus Ryff, Neu gross Destillirbuch. 1556, fol. 188.

[4] Euonymus Philiatrus, Ein köstlicher Schatz. Zürich 1555. fol. 222.

[5] Joh. Ferd. Hertodt, *Crocologia*. Dissertatio. Jenae 1671.

[6] Annales de Chimie 80 (1811), 185. — Trommsdorffs Journ. der Pharm. 21 I. (1812), 206.

[7] Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 6 (1822), 65. — Berliner Jahrbuch f. Pharm. 24 (1822) I, 160.

[8] Niccolò de Conti. In Kunstmanns Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863. S. 48. — Odoardo Barbosa, *Delle navigationi et viaggi*. Venetia 1554. p. 413 u. 417. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 421.

[9] Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon II, *Statuta antiqua abbatiae* St. Petri Corbeinensis. Paris 1844. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels. 1879. Bd. 1, S. 104.

und in den Formeln von Arzneibüchern,[1]) sowie von Reisenden unter verschiedenen Namen[2]) oftmals genannt.

Im Mittelalter scheint Zedoariawurzel hauptsächlich von der Malabarküste aus in den Handel gekommen zu sein.[3])

Das destillierte Zedoariaöl ist zuerst in der Berliner Taxe vom Jahre 1574[4]) und in denen der Städte Worms und Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 sowie im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt. Spätere Ermittelungen über die Ausbeute der Wurzel an ätherischem Öl und über dessen Eigenschaften sind von Caspar Neumann,[5]) von Dehne[6]) und von E. F. Geoffroy[7]) gemacht worden.

Galgantöl.

Galgantwurzel ist in China wohl schon im Altertum benutzt und bereits in der *Ayur-Vedas* Susrutas[8]) so wie von Plutarch[9]) erwähnt worden. Bei den arabischen Ärzten fand sie auch arzneiliche Verwendung und wurde wesentlich wohl dadurch im Abendlande bekannt und eingeführt. Die im 9. und 10. Jahrhundert lebenden Ärzte Rhazes, Avicenna, Alkindi[10]) etc. erwähnen in ihren Schriften den Galgant als geschätztes Heilmittel, und über seine Einfuhr berichten der zu Ende des 9. Jahrhunderts in Mesopotamien lebende arabische Geograph Ibn Kurdad-

[1]) I. G. Eckhart, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis.* Wirceburgi 1729. Tom. II, p. 980. — F. A. Reuss, Walafridi Strabi *Hortulus.* Wirceburgi 1834. p. 73.

[2]) Zituar. Zodear. Zitewar. Citowart. Citoal. Cytoal. Zerumbet.

[3]) Kunstmanns Kenntniss Indiens im 15. Jahrhundert. 1863, S. 48. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, S. 15.

[4]) *Estimatio materiae medicae . . . in gratiam et usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis.* Autore Matthaeo Flacco. Berolini 1574.

[5]) J. F. A. Göttlings Almanach für Scheidekünstler 1785, 118.

[6]) Lorenz Crells Chemisches Journal **3** (1779), 20.

[7]) E. F. Geoffroy, *Tractatus de materia medica.* Paris 1757. Vol. 3, p. 265.

[8]) Seite 17, Note 1.

[9]) Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.* Galgant ist unter den von den Ägyptern des Altertums gebrauchten Räuchermitteln genannt.

[10]) Macer Floridus, *De viribus herbarum.* Neapel 1487. Editio Choulant. 1832. Kap. 70. — Ibn Baitar, *Traité des Simples.* Editio Leclerc. Vol. 2, p. 61.

bah[1]) und im Anfang des 12. Jahrhunderts der sizilianische Geograph Edrisi.[2]) Auch in der Handelsschrift *„Della decima“* etc. des florentinischen Kaufmanns Pegolotti aus der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts ist die Galgantwurzel, und zwar in zwei Sorten, als leichte und schwere, beschrieben.[3]) Marco Polo berichtet von dem Anbau der Pflanze in China und Java.[4]) Auch der portugiesische Arzt Garcia da Orta in Goa beschrieb im Jahre 1563 zwei Sorten Galgantwurzeln, eine kleinere von China kommend und eine größere von Java.[5]) Die erste gute Abbildung derselben wurde von Rumpf im Jahre 1754 veröffentlicht.[6])

In der deutschen Literatur ist die Wurzel mindestens seit dem 8. Jahrhundert bekannt und als arzneilich gebrauchte Droge erwähnt worden. Unter den Bestandteilen eines Rezeptes in einem arzneiwissenschaftlichen Manuskripte in der Würzburger Universitätsbibliothek aus dem 8. Jahrhundert[7]) ist auch Galgantwurzel genannt. Der um die Mitte des 9. Jahrhunderts lebende Bischof Salomo III. von Konstanz erwähnte in einem Formelbuche ebenfalls Galgant;[8]) auch ist die Wurzel von dem im 12. Jahrhundert lebenden salernischen Gelehrten Matthäus

---

[1]) *Le livre des routes et des provinces*, par Ibn Khordadbeh, *traduite par* B. de Meynard; *en Journal asiatique*, Ser. VI, Tom. 5 (1865) p. 294.

[2]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite* par A. Jaubert. 1836. Tom. 1, p. 51.

[3]) Francesco Balducci Pegolotti, *La pratica della mercatura scritta.* In Pagninis *Della decima e delle altre gravezze, della moneta* etc. Lisboa e Lucca. 1766. p. 296 u. 375.

[4]) Pauthier, *Le livre* de Marco Polo. 1865. p. 522 u. 561.

[5]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India.* Goa 1563. *Colloquio* 24. — Während jetzt nur noch die kleinere Wurzel *Radix galangae minoris* von *Alpinia officinarum* Hance in Gebrauch und in den Handel kommt, war früher auch die weniger aromatische *Radix galangae majoris* von *Alpinia Galanga* Willd. gangbar. Diese kam hauptsächlich von Java. Siehe auch: Daniel Hanbury, *Science papers.* 1876. p. 370.

[6]) G. E. Rumphius, *Herbarium amboinense* etc. Amstelodami 1741—1754. Vol. 5, Tab. 63.

[7]) Würzburger Universitätsbibliothek *Manuscriptes* Mp. th. fol. 146. — Abgedruckt in F. A. Reuss, Walafridi Strabi *Hortulus.* Wirceburgi 1834. p. 37. D. G. ab Eckhart, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis.* Wirceburgi 1729. Vol. 2, p. 980, *Glossae Theotiscae.*

[8]) Dümmler, Formelbuch des Bischofs Salomo von Constanz. In „St. Gallische Denkmäler aus der Karolingischen Zeit“. Zürich 1859, S. 37.

Platearius[1]) und von der Äbtissin Hildegard in Bingen[2]) als Arzneimittel gepriesen worden.

Im *Dispensatorium Noricum* fand Galgant Aufnahme. Das ätherische Öl scheint aber erst später destilliert worden zu sein. Seine erste Erwähnung findet sich in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587.

Ingweröl.

Die Ingwerwurzel scheint schon bei den Chinesen und Indern als Gewürz gebraucht worden zu sein. In chinesischen Arzneibüchern, in der *Ayur-Vedas* Susrutas, sowie in der Sanskritliteratur und später im Talmud ist Ingwer mehrfach erwähnt worden. Die Griechen und Römer[3]) erhielten ihn auf dem Handelswege durch das rote Meer und nahmen deshalb Arabien als das Herkunftsland der Wurzeln an. Im 3. Jahrhundert zählte man indessen den Ingwer schon zu den durch das Rote Meer über Alexandrien kommenden indischen Produkten.[4]) Bei den Römern wurde der Ingwer bald ein beliebtes Gewürz.[5]) In Deutschland[6]) und Frankreich[7]) scheint er im 9. Jahrhundert und in England im 10. Jahrhundert Eingang gefunden zu haben.[8]) Marco Polo, Pegolotti,

---

[1]) *„Circa instans". Liber de simplice medicina.* In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. 2. Aufl. Leipzig 1841. p. 229.

[2]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum* libri novem. In Migne, *Patrologiae Cursus completus.* Thom. 197. *Lutetia Parisiorum.* 1855, p. 1134 u. 1158.

[3]) Dioscorides, *De Materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 2, p. 300.

[4]) Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* 1807. Vol. 2, p. 695. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 167.

[5]) Apicius Caelius, *De re coquinaria libri decem.* Editio Schuch. Heidelberg 1867. S. 36, 45, 68, 98, 105, 138, 139, 142, 165.

[6]) Cless, Landes- und Kulturgeschichte von Württemberg. 1807. Bd. 2, S. 260. — In der Vorschrift eines in der Würzburger Bibliothek befindlichen (Mp. th. f. 146) Kodex aus dem 8. Jahrhundert ist neben Zimt, Costus, Nelken, Pfeffer und Gentian auch Ingwer angegeben. Der Titel des als Manuskript vorhandenen Kodex ist: J. G. ab Eckhardt, *Commentarii de rebus Franciae orientalis et episcopatus Wirceburgensis, Glossae Theotiscae.* — Die betreffende Vorschrift ist auch abgedruckt in der Schrift von F. A. Reuss, *Walafridi Strabi Hortulus.* Wirceburgi. 1834. S. 73.

[7]) W. Heydt, Levantehandel im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 103, Note 3.

[8]) *Pharmacographia.* p. 635. — Rogers, *History of Agriculture and Prices in England.* 1866. Vol. 1, p. 629.

Barbosa und Niccolo Conti haben auf ihren Reisen in den Küstenländern und Inseln des südwestlichen Asiens größere Klarheit über die Herkunft des Ingwers gewonnen.[1] Schon im 13. Jahrhundert kam der Ingwer entweder frisch *(zenzeri verdi)*, in Zucker eingemacht *(giengiaro confetto)*, oder getrocknet in den Handel und Alexandrien galt den Abendländern lange als der bevorzugte Markt für den Einkauf dieser Delikatesse.[2]

Unter den zollpflichtigen Handelsartikeln findet sich der Ingwer im Mittelalter oftmals erwähnt, so im Jahre 1173 in Acre in Palästina,[3] im Jahre 1221 in Barcelona,[4] 1228 in Marseille[5] und 1296 in Paris.[6] Auch in einem sehr alten, allerdings apokryphen deutschen Arzneibuche aus dem 12. Jahrhundert befindet sich in verschiedenen Vorschriften schon Ingwer.[7]

Nach Westindien und Mexiko wurde der Ingwer durch die Spanier um die Mitte des 16. Jahrhunderts verpflanzt,[8] und schon im Jahre 1547 wurde Ingwer von Jamaika,[9] im Jahre 1585 von St. Domingo und im Jahre 1654 von Barbados nach Spanien verschifft.[10]

Die erste Erwähnung des destillierten Ingweröls findet sich in einer Spezereitaxe der Stadt Kopenhagen vom Jahre 1672. Die Ausbeute der Wurzel an ätherischem Öl bei der Destillation

---

[1]) *Le livre de* Marco Polo, *publié* par Pauthier. 1865. Vol. 2, p. 381, 488. — Pegolotti, in Pagninis, *Della decima e delle altre gravezze, della moneta e della mercatura de' Fiorentini fino al secolo* XVI. Lisboa e Lucca 1766. p. 360. — Od. Barbosa. Editio Ramusio, *Delle navigationi et viaggi*. Venetiae 1554. p. 311 und 323. — Niccolò Conti, *India in the 15. century*. Edition Major, London 1857. — Kunstmann, Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863.

[2]) Pegolotti, Editio Pagnini. *Della decima* etc. S. 298 und 317.

[3]) *Recueil des Historiens des Croisades*. Lois 1843. Tom. 2, p. 176.

[4]) Capmany, *Memorias historicas sobre la Marina Commercio y Artes de la Ciudad de Barcelona*. Madrid 1779. Vol. 2, p. 3.

[5]) Méry et Guindon, *Histoire des Actes de la Municipalité de Marseille*. 1841. Tom. 1, p. 372.

[6]) *Revue archéologique*. Paris 1852. Tom. 9, p. 213.

[7]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert; in Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften 42 (1863), 124, 138, 159. — Haeser, Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663.

[8]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales que sirven en medicina*. Sevilla 1574. p. 99. — Editio Clusius. Antverpiae 1593. pag. 309.

[9]) Renny, *History of Jamaica*. London 1807. p. 154.

[10]) *Calendar of State Papers. Colonial series* 1574—1660. London 1860. p. 4.

scheint zuerst im Laufe des 18. Jahrhunderts von Caspar Neumann,[1] J. A. Gesner,[2] E. F. Geoffroy[3] und Friedrich Cartheuser[4] ermittelt worden zu sein.

Die erste gute Abbildung des *Zingiber officinale* Roscoe hat H. A. Van Rheede um das Jahr 1670 veröffentlicht.[5]

Cardamomenöl.

Die Kapselfrüchte verschiedener, auf den Inseln des ostindischen Archipels einheimischer *Elettaria-* und *Amomum*-Arten *(Familie der Zingiberaceae)*, die Cardamomen, scheinen schon im Altertum in Verkehr und Gebrauch gekommen zu sein. Cardamomen sind bereits in der *Ayur-Vedas* von Susrutas[6] unter dem Namen *Ela* erwähnt, und die Ägypter brauchten nach Plutarchs[7] Angabe zu Räucherungen im Religionskultus unter anderen Gewürzen auch Cardamom.

Spätere Schriftsteller gebrauchten für Cardamom die synonymen Bezeichnungen *Amomis, Amomum* und *Card-amomum.*[8] Trotz der Anzahl der aus dem südlichen Ostindien von alters her in den Handel gebrachten Gewürze läßt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß diese Bezeichnungen nur dem Cardamom gegolten haben. Dioscorides,[9] Theophrast,[10] Plinius,[11]

---

[1]) *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, p. 638.

[2]) Joh. Alb. Gesneri *Dissertatio de Zingibere.* Altdorf 1723. p. 18.

[3]) *Tractatus de materia medica.* Paris 1757. Vol. 2, p. 265.

[4]) *Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 62.

[5]) *Hortus indicus malabaricus.* Amstelodami 1678—1703. Vol. 2, p. 24, Tab. 12.

[6]) Siehe S. 17, Note 1.

[7]) Plutarchi *Moralia. Isis et Osiris.*

[8]) Diese Identifizierung der Namen bestand bis zum Ende des 18. Jahrhunderts fort; so ist z. B. Cardamom in Murrays *„Apparatus Medicamentorum“* (Göttingen 1790) und in ähnlichen Werken jener Zeit noch unter der Bezeichnung *Amomum Cardamomum* aufgenommen.

[9]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Leipzig 1829. Vol. 1, p. 14.

[10]) Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Editio Wimmer. Parisiis 1866. p. 147.

[11]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII. 28, 29. — Editio Littré. Paris 1877. Vol. 1, p. 482, 483.

Scribonius Largus und Alex. Trallianus,[1]) erwähnen stets gemeinschaftlich Cardamom und Amom, meistens neben Pfeffer, Nelken und Muskatnuß. Auch zur Zeit des größten römischen Luxus während des 3. und 4. Jahrhunderts war Cardamom eins der bevorzugten Gewürze.[2]) Der arabische Reisende Masudi[3]) bezeichnete um das Jahr 912 Cardamom, Cubeben, Muskatnuß, Nelken, Campher, Sandelholz und Aloeholz als hinterindische Produkte. Der sizilianische Geograph Edrisi[4]) machte in der Mitte des 12. Jahrhunderts einen Unterschied zwischen Ceylon- und China-Cardamom, auch erwähnte er, sowie Barbosa[5]) und Pegolotti,[6]) daß die Spezereien zu jener Zeit über Aden und Alexandrien und, als das Königreich Jerusalem bestand, auch über Accon[7]) in den abendländischen Handel gelangten.

Man kannte damals schon wildwachsende und kultivierte Cardamomen,[8]) Garcia da Orta[9]) unterschied einen weniger aromatischen größeren Cardamom von Ceylon von einer kleineren gewürzreicheren Sorte; auch zur Zeit des Valerius Cordus wurde

---

[1]) Alexandri Tralliani *medici libri* XII. Basiliae 1556. Editio Puschmann. 1878. Vol. 2, p. 354.

[2]) Apicius Caelius, *De re coquinaria libri* X. Editio Schuch. Heidelberg 1867. p. 36, 45, 64, 98, 105, 139, 142, 165. — Hieronymi *Opera omnia.* Editio Migne *Patrologiae cursus completus.* Vol. 2, p. 297.

[3]) Ali el-Masudi, *Prairies d'Or.* Editio Meynard u. Courteille. Paris 1861—1877. Vol. I, p. 341.

[4]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par* Amédée Jaubert. 1836—1840. Vol. 1, p. 51, 341.

[5]) Libro di Odoardo Barbosa. In Ramusios *„Delle navigationi et viaggi"*. Venetia 1554. fol. 413—417. — Editio *Hakluyt Society* in London: *Description of the Coasts of East Africa and Malabar.* 1866. p. 59, 64, 147, 154.

[6]) Francesco Balducci Pegolotti, *La pratica della mercatura.* In Pagninis *Della decima e delle altre gravezze, della moneta e della mercatura de' Fiorentini fino al seculo* XVI. Lisboa e Lucca 1766. p. 57.

[7]) Beugnot, *Assies de Jérusalem.* Paris. Vol. 2, p. 175.

[8]) Pegolotti, *Cardamomi salvatichi, domestici.* pag. 211 u. 296 in der in Note 6 genannten Schrift.

[9]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India, e assai dalguas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563. Bearbeitet von Carolus Clusius im Jahre 1567 unter dem Titel: *Aromatum et Simplicium aliquot medicamentorum apud Indos nascentium historia: primum quidem Lusitanica lingua* διαλογικῶς *conscripta,* a D. Garcia ab Horto, Proregis Indiae Medico: *Deinde latino illustrata* a Carolo Clusio Atrebate. Antverpiae. pag. 98. Die portugiesische Originalausgabe wurde im Jahre 1872 von F. A. von Varnhagen im Neuabdruck herausgegeben. In dieser pag. 51, 6.

der malabarische *Cardamomum minus* dem als minderwertiger geltenden größeren Cardamom vorgezogen.[1])

Die ersten zutreffenden Abbildungen der *Elettaria Cardamomum* wurden von dem Statthalter der Holländisch-Ostindischen Kompanie auf der Malabarküste Henry van Rheede[2]) und von dem aus Hanau gebürtigen, auf Amboina lebenden Kaufmann und Botaniker Georg Eberhard Rumpf[3]) veröffentlicht.

Das ätherische Cardamomenöl war schon um das Jahr 1540 von Valerius Cordus[4]) destilliert worden. Die Ausbeute des Samens an Öl wurde von Caspar Neumann,[5]) von C. Ph. Martius,[6]) von Joh. Friedr. Cartheuser und von J. R. Spielmann[7]) ermittelt.

Paradieskörneröl.

Die Paradieskörner wurden früher vielfach als Gewürz verwendet und waren in den Apotheken als *Grana Paradisi, Semina Cardamomi majoris* oder *Piper Melegueta* bekannt.

Paradieskörneröl wurde von Porta[8]) zu Anfang des 17. Jahrhunderts dargestellt und medizinisch verwendet.

Pfefferöl.

Der Pfeffer ist eins der frühest bekannten Gewürze, welches schon in der Sanskrit- und altindischen Literatur genannt worden ist. Im vierten vorchristlichen Jahrhundert erwähnt Theophrast[9])

[1]) Valerius Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Editio Paris. p. 40, 76, 77, 115, 157, 158.

[2]) Van Rheede, *Hortus indicus malabaricus, cum notis et commentariis* Johanni Commelini. Amstelodami 1678—1703. Vol. XI (1692), Tab. 4—5: *Elettari.*

[3]) Rumphius, *Herbarium Amboinense (Het Amboinische Kruidboek).* Editio Johanni Burmanni. Amstelod. 1741—1755. Vol. 5, S. 152 u. Tafel 65. *Amomum Cardamomum.* (Dieses Werk war von Georg Eberhard Rumpf schon im Jahre 1690 vollendet, wurde aber erst nach seinem Tode im Jahre 1741 veröffentlicht.)

[4]) Valer. Cordus, *De artificiosis extractionibus.* 1561. fol. 226.

[5]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 1, p. 328.

[6]) J. C. S. Schweiggers Journal für Chemie u. Physik **3** (1811), 311.

[7]) Jacob R. Spielmann, *Cardamomi historia et vindiciae.* Argentator. 1762.

[8]) Porta, *De Destillatione.* Romae 1608. Lib. IV. C. 4.

[9]) Theophrasti Eresii *opera quae supersunt omnia.* IX. 20. — Editio Wimmer. Vol. 1, p. 162; Vol. 2, p. 476.

den Pfeffer, und Dioscorides[1]) und Plinius[2]) unterschieden schon schwarzen, weißen und langen Pfeffer und zählten den ersteren zu den wichtigsten Gewürzen ihrer Zeit. Am Ende des 1. Jahrhunderts gab es in Rom schon besondere Lagerhäuser *(horreae piperatariae)* für diese kostbare Ware. Der *Periplus* des erythräischen Meeres, ein wahrscheinlich aus dem Jahre 76 n. Chr. stammendes Warenverzeichnis aus Alexandria[3]), erwähnt als Ausfuhrplätze des Pfeffers Orte, die früher nachweislich auf der vorderindischen Westküste zwischen Mangalore und Cochin bestanden haben.

Auch im Abendlande fand der Pfeffer frühzeitig Eingang. In welcher Menge er trotz seines hohen Preises schon im Anfang des 5. Jahrhunderts Handelsware war, ergibt sich aus der Angabe, daß der weströmische Kaiser Honorius an den Westgotenkönig Alarich im Jahre 408 n. Chr. unter anderem 3000 Pfund Pfeffer als Tribut bei der Belagerung Roms zahlte.[4]) Der Pfeffer behielt bis zum späten Mittelalter hohen Wert und diente daher vielfach anstatt der Edelmetalle zur Begleichung von Tributentrichtung, als Zahlungsmittel bei Abgaben, Renten und Zöllen, als Lösegeld, zu kostbaren Geschenken und als Erbschaftsobjekt.[5]) Unter den Geschenken west- und oströmischer Kaiser an Päpste stand unter den kostbaren Gewürzen der Pfeffer meistens voran. Nach einem Privileg des merovingischen Königs Chilperich II. vom Jahre 716 n. Chr. bezog das Kloster Corbie im südlichen Frankreich unter anderen Waren auch Pfeffer, Nelken, Zimt und Spica als jährliche Revenue.[6]) Bonifacius,

---

[1]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 298.

[2]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, 14. — Editio Littré. Vol. 1, p. 478.

[3]) Fabricius, Der Periplus des Erythräischen Meeres von einem Unbekannten. Griechisch und Deutsch. Leipzig 1883. S. 188. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. Vol. 2, p. 458 u. 754.

[4]) Zosimi *Comitis et exadvocati fisci Historiae novae libri septem.* Basiliae. Lib. V, cap. 41. — Gregorovius, Geschichte der Stadt Rom im Mittelalter. — Hodgkin, *Italy and her Invaders.* London 1880. p. 347.

[5]) Wilh. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 99; Bd. 2, S. 458 u. 754.

[6]) Pardessus, *Diplomata, chartae* etc. Paris 1849. Tom. 2, p. 309. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 99.

der „Apostel der Deutschen", erhielt von römischen Prälaten mehrmals Spezereien für Räucherungen, darunter auch Pfeffer, als Geschenk.[1])

Marco Polo traf um das Jahr 1290 den Pfeffer in reichlicher Menge auf den Inseln des malayischen Archipels und auf den Küstenländern Indiens an, wo er ein wichtiger Handelsartikel nach China war.[2])

Der hohe Preis und die zunehmende Nachfrage nach Pfeffer waren nicht zum geringsten ein Motiv für die Aufsuchung eines Seeweges nach Ostindien. Nachdem dies den Portugiesen unter Vasco da Gama im Jahre 1498 gelungen war, und nach der bald stattfindenden Verbreitung des Anbaues des Pfefferstrauches auf mehreren Inseln des malayischen Archipels, trat mit der Zeit eine weit größere Produktion und Zufuhr und eine Preiserniedrigung, infolgedessen auch ein zunehmender Konsum des Pfeffers ein. Die Bedeutung des neuen Seeweges gegenüber der damals in höchster Blüte stehenden Handelsrepublik Venedig wurde besonders wahrnehmbar, als portugiesische Schiffe mit Pfeffer beladen im Jahre 1504 auf der Themse in London, und am 21. Januar 1522 im Hafen von Antwerpen einliefen. Trotz der Bemühungen der venetianischen Handelsfürsten[3]) wurde der Pfefferhandel von jener Zeit an bis nahezu zum 18. Jahrhundert portugiesisches Monopol.

Wie hoch diese Ware im Mittelalter geschätzt wurde, bekundet die Tatsache, daß der Pfeffer als Symbol des gesamten Gewürzhandels galt; schon in Rom hießen die Gewürzkrämer *Piperarii*, und später in Frankreich *Pebriers*, und in England *Pepperers*.[4])

Das destillierte Pfefferöl dürfte bei der viel betriebenen Destillation der gangbaren Gewürze wohl schon im Mittelalter bekannt gewesen sein; zuerst erwähnt wurde es von Saladin[5])

[1]) Jaffé, *Bibliotheca rerum germanicarum.* Berlin 1866. Vol. 3, p. 156, 157, 199, 218 und 231.

[2]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 634.

[3]) *Ibidem*, Bd. 2, S. 502—527.

[4]) *Ibidem*, Bd. 2, S. 634—640.

[5]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488. Index.

und beschrieben von Valerius Cordus[1]) und später von Giov. Batt. Porta.[2]) Eine Beschreibung der Destillation des Öles gab zuerst Winther von Andernach,[3]) der um das Jahr 1550 die Öle von Pfeffer, Zimt, Nelken etc. destillierte. In den Arzneibüchern ist das Öl zuerst in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589, in der Apothekertaxe der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und der von Frankfurt vom Jahre 1582 aufgezählt worden. Auch Rheede beschrieb Pfefferöl im Jahre 1688.[4])

Die ersten Untersuchungen der Bestandteile des Pfeffers wurden von Caspar Neumann[5]) und von H. D. Gaubius[6]) ausgeführt, später von Willert,[7]) Oerstedt[8]) und Pelletier.[9])

Pfefferöl aus langem Pfeffer.

Der lange Pfeffer war schon im Altertum als Gewürz und Arzneimittel in Gebrauch und ist in mittelalterlichen Schriften mehrfach in Drogenverzeichnissen erwähnt,[10]) ist indessen wohl niemals allgemein in Gebrauch gewesen und in neuerer Zeit mehr und mehr außer Benutzung gekommen.

---

[1]) Val. Cordi *Annotationes* in Pedacei Dioscoridis Anazarbei *de materia medica libros quinque. De artificiosis extractionibus.* Editio Gesner. Argentorati. 1561, fol. 226.

[2]) Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* 1567. pag. 379. Editio 1589, p. 184.

[3]) Guintheri Andernacensi *de medicina veteri et nova.* Basil. 1571. p. 630—635.

[4]) H. A. van Rheede tot Draakestein. *Hortus indicus malabaricus.* Vol. 7, p. 14. „*Oleum ex pipere destillatum levem piperis odorem spirans, saporis parum acris.*"

[5]) C. Neumann, Gründliche mit Experimenten erwiesene Chymie. Editio C. H. Kessel. 1749. Bd. 2, Abt. 4, S. 9.

[6]) Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* 1771. Cap. 5, p. 55.

[7]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** II. (1811), 44.

[8]) Schweiggers Journ. für Chemie und Physik **29** (1819), 80.

[9]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **6** II. (1822), 233.

[10]) Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum* Walafridi Strabonis, Othonis Cremonensis et Joannis Folcz *carminibus similis argumenti.* Editio Choulant. Lipsiae 1832, p. 114. — Simon Januensis. *Synonyma medicinae seu Clavis sanationis.* Veneti 1510. — Bonaini *Statuti inediti della città* di Pisa. 1857. Vol. 3, p. 492. — Kunstmann, Kenntnis Indiens im 15. Jahrhundert. München 1863. p. 40. — Saladini *Compendium aromatariorum,* Bononiensi 1488. Index.

Das destillierte Öl des langen Pfeffers wurde in Apothekertaxen zuerst im Jahre 1589 erwähnt und fand im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 Aufnahme. Die erste Untersuchung des langen Pfeffers unternahm Winckler[1]) im Jahre 1827.

Cubebenöl.

Der Cubebenpfeffer ist als Gewürz wahrscheinlich in China und Indien schon im Altertum,[2]) als Heilmittel aber erst zur Zeit der Araber gebraucht worden.[3]) Die im 9. und 10. Jahrhundert der christlichen Zeitrechnung lebenden Reisenden Kurdadbah[4]) von Mesopotamien und Madusi[5]) von Bagdad zählten die Cubeben zu den wichtigeren Gewürzen, und der im Anfange des 12. Jahrhunderts lebende sizilianische Geograph Edrisi[6]) erwähnte sie unter den über Aden eingeführten Gewürzen. Die Äbtissin Hildegard[7]) und der dänische Kanonikus Henrik Harpestreng[8]) beschrieben die Cubeben als geschätztes Arzneimittel. Im 13. Jahrhundert waren Cubeben als Gewürz und als Arzneimittel in Europa allgemein bekannt und vielfach in Gebrauch; als solche und als zollpflichtige Droge sind sie in ärztlichen Schriften und städtischen Taxen vom 14. Jahrhundert an erwähnt worden.[9])

---

[1]) Arch. der Pharm. 26 (1828), 89.

[2]) Alexandri Tralliani *Opera*. Edit. Puschmann. Vol. 2, p. 396.

[3]) Paulus Aegineta. — Editio Fr. Adams. London 1847. Vol. 3, p. 455.

[4]) Khordadbeh, *Le livre des routes et des provinces* par Barbier de Meynard im Journal asiatique 5. (1865), 294.

[5]) Meynard et de Courteille, *Prairies d'Or.* Paris 1861—1877. Tom. I, p. 367 und Tom. IV, p. 78.

[6]) Amédée Jaubert, *Géographie d'Edrisi.* 1836. Tom. 1, p. 51 und 89.

[7]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum Libri novem.* Editio Migne. *Patrologiae cursus completus.* Tom. 197. (1855). p. 1147. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 3, S. 537.

[8]) Harpestreng, *danske Laegebog fra det trettende Aarhundrede, foerste Gang utgivet efter et Pergamenthaandskrift.* Kioebenhaven. 1826. p. 62.

[9]) *Monumenta Gildhallae Londoniensis. Liber albus* 1, p. 230. — Capmany, *Memorias historicas sobre la Marina, Commercio y Artes de la Ciudad* de Barcelona. 1779. p. 44. — Bourquelot, *Etudes sur les foires de la Champagne. Mémoires* etc. de l'Institut. Tom. 5 (1865), p. 288. — Saladini *Compendium aromatariorum.* 1488. — Hans Folcz, Confectbuch vom Jahre 1480. In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. 1832. S. 188. — Rogers, *History of Agriculture and Prices* in Eng-

Später nahm die Verwendung der Cubeben als Gewürz sehr ab und sie kamen nahezu in Vergessenheit, im Anfange des vorigen Jahrhunderts aber auf Anregung englischer Ärzte wieder in Gebrauch.[1])

Die Cubeben wurden zuerst im Jahre 1704 von G. Wedel,[2]) bald darauf von Caspar Neumann,[3]) im Jahre 1810 von Trommsdorff[4]) und im Jahre 1821 von Vauquelin[5]) untersucht.

Das ätherische Cubebenöl war schon Valerius Cordus[6]) vor dem Jahre 1540 bekannt; in den Taxen ist es zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 angegeben.

Betelöl.

Wann und von wem Betelöl zuerst destilliert wurde, ist nicht bekannt. Jedenfalls dürfte die Darstellung des Öles durch Kemp[7]) im Jahre 1885 nicht die erste gewesen sein. Durch eine oberflächliche Untersuchung des Siambetelöles im Laboratorium von Schimmel & Co.[8]) im Jahre 1887 war die Anwesenheit eines zwischen 250 und 260° siedenden Phenols festgestellt worden, dessen Reaktionen mit denen des Eugenols übereinzustimmen schienen. Eykman,[9]) der im Jahre 1888 ein von ihm selbst auf Java destilliertes Betelöl untersuchte, fand darin kein Eugenol, wohl aber ein neues Phenol, dem er den Namen Chavicol

land. Vol. 1, p. 627; Vol. 2, p. 544. — *Liber niger Scaccarii.* London 1771. Vol. 1. p. 478. — Val. Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Edit. 1548. p. 76, 77 und 327. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876, 15, und „Die Frankfurter Liste" im Arch. der Pharm. **201** (1872), 441 und **211** (1877), 101.

[1]) *Dictionary of the Indian Islands.* London 1856. p. 117. — *Edinburgh Medical and Surgical Journal.* 1818. XIV. p. 32. — Mérat et de Lens, *Dictionnaire universel de materia medica.* Tom. 5 (1833), p. 331.

[2]) G. Wedel, *De cubebis.* Dissertatio. Jenae 1705.

[3]) Caspar Neumann, *Lectiones chymici de salibus alkalinofixis et de camphora.* Berlin. 1727.

[4]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** I. (1811), 69.

[5]) Trommsdorffs Taschenbuch für Chemiker und Pharmazeuten 1822, 195.

[6]) Valerii Cordi *Annotationes* in Pedacei Dioscoridis *de medica materia libros quinque longe aliae quam antea sunt hac sunt evulgatae.* 1561. fol. 226.

[7]) Dymock, Warden and Hooper, *Pharmacographia indica.* Part. VI, p. 188.

[8]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1887, 34.

[9]) Chem. Ztg. **12** (1888), 1338.

beilegte. Bei einer erneuten Prüfung im Laboratorium von Schimmel & Co. stellte es sich heraus, daß Siambetelöl weder Eugenol noch Chavicol enthält, sondern ein drittes, bis dahin noch unbekanntes, dem Eugenol isomeres Phenol, das von Bertram und Gildemeister[1]) Betelphenol genannt wurde.

Birkenrindenöl (Wintergrünöl).

Nächst dem Terpentinöl gehören das Sassafras-, das Wintergrün- und das Birkenrindenöl zu den zuerst in den Vereinigten Staaten gewonnenen ätherischen Ölen. Die Ähnlichkeit des Birkenrindenöles im Geruche und Geschmack mit dem der *Gaultheria procumbens* war schon vor dem Jahre 1818 bekannt,[2]) die chemische Identität des Hauptbestandteils aber wurde erst im Jahre 1843 durch Wm. Procter Jr. in Philadelphia[3]) ermittelt. Als später der Bedarf an Wintergrünöl bedeutender wurde und diese Pflanze weniger leicht und reichlich zu beschaffen war, wurde die Birkenrinde zur gemeinsamen Destillation mit Wintergrün herbeigezogen oder allein ohne dieses dazu verwendet,[4]) sodaß das Wintergrünöl des Handels in neuerer Zeit meistens lediglich aus der Rinde von *Betula lenta* L. gewonnen wird.

Hopfenöl.

Der Hopfen ist schon im Mittelalter zur Aromatisierung von Gerstenbier gebraucht und in der Literatur schon vom 8. Jahrhundert an erwähnt worden.[5]) Arzneiliche Anwendung haben der Hopfen und die Hopfendrüsen, das Lupulin, erst in neuerer

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 349.

[2]) Bigelow, *American Medical Botany*. Boston 1818. Vol. 2, p. 28 u. 241.

[3]) Americ. Journ. Pharm. 15 (1843), 241.

[4]) *Betula lenta* und *Gaultheria procumbens* wachsen in waldigen Berggegenden der nördlichen atlantischen Staaten der Union vielfach gemeinsam. In einem von George W. Kennedy in Pottsville, Pa., im Bande 54 (1882) pag. 49 des Americ. Journal of Pharmacy veröffentlichten Berichte über die Wintergrünölindustrie in Pennsylvanien macht dieser darauf aufmerksam, daß bei dem Einsammeln des Rohmaterials der Preis der Birkenrinde nur 1/7 von dem der Wintergrünblätter betrug, daß aber die Ausbeute an Öl von der Rinde nur 0,25 Prozent, dagegen vom Wintergrün 0,80 Prozent beträgt. Danach ist die Gewinnung des Öles aus der Birkenrinde mehr als doppelt os vorteilhaft, wie die aus Wintergrün.

[5]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*. 1879. S. 551.

Zeit gefunden. Das Lupulin wurde dafür im Jahre 1820 von dem Neuyorker Arzte Ives[1]) in Vorschlag gebracht.

Das ätherische Hopfenöl ist aus den Drüsen, wie es scheint im Jahre 1821, von Payen und Chevallier[2]) zuerst destilliert worden.

Sandelholzöl.

Das Sandelholz von *Santalum album* L. war wegen seines eigenartigen Geruches schon im Altertum in Indien und in China hoch geschätzt. Es war dort von den Nutzhölzern das dauerhafteste, weil es von den die meisten Holzarten zernagenden weißen Ameisen gemieden wird und diente den Buddhisten zur Anfertigung der Götzenbilder und allerhand Tempeldekorationen, sowie in China und Indien bis zur Gegenwart noch zu Räucherungen im Religions- und Totenkultus.

Sandelholz ist schon in der frühesten Sanskritliteratur und wahrscheinlich auch in der chinesischen erwähnt, scheint indessen wenig in den Produktenaustausch Indiens und Chinas mit den Völkern des Morgenlandes gelangt zu sein. Den Ägyptern indessen war das Sandelholz 17 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung bekannt. Sie bezogen es aus den Punt oder Phun genannten Ländern zwischen dem jetzigen Golf von Aden und dem persischen Meerbusen.[3])

Seit der christlichen Zeitrechnung findet sich die erste Erwähnung des Sandelholzes in dem um die Mitte des 1. Jahrhunderts geschriebenen Periplus des roten Meeres[4]) und im 5. Jahrhundert in den Schriften des Kosmas Indikopleustes.[5]) Von der Zeit an

---

[1]) Sillimans Journal of Sciences and Arts **1820**, 302.

[2]) Journ. de Pharmacie 8 (1822), 214 u. 533.

[3]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. Leipzig 1868. — Dümichen, Historische Inschriften. 1869. — Dümichen, Aegypten. 1880. S. 100. In Onckens Allgem. Weltgeschichte. — Lieblein, Handel und Schiffahrt auf dem roten Meere in alten Zeiten. Christiania 1886, S. 21 und 31. — Quatremère, *Mémoires géographiques et historiques sur l'Egypte.* 1811. Vol. 2, p. 366—375.

[4]) *Periplus maris Erythraei.* Editio Fabricius. Leipzig 1883. S. 75. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. Vol. 2, p. 378.

[5]) *Christiana topographia,* in Mignes *Patrologiae cursus completus. Series graeca.* Vol. 88, p. 574 u. 446. — Lassen, Indische Altertumskunde. Bd. 3, S. 40. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 388.

ist das Holz von einer Anzahl von Schriftstellern und Reisenden beschrieben worden, so im 9. Jahrhundert von Avicenna,[1]) im 10. Jahrhundert von Serapion[2]) und von Masudi,[3]) im 11. Jahrhundert von Constantinus Africanus in Salerno[4]) und im 13. Jahrhundert von Marco Polo.[5]) Saladin von Ascoli[6]) beschrieb im 15. Jahrhundert weißes, gelbes und rotes[7]) Sandelholz; dasselbe geschah um das Jahr 1511 von Barbosa,[8]) der noch angab, daß das weiße und das gelbe Holz von der Malabarküste kämen und zehnmal so teuer seien als das rote. Rumpf[9]) gab im Jahre 1741 die erste gute Abbildung des Baumes.

In mittelalterlichen Schriften und den späteren Destillierbüchern ist Sandelholz selten berücksichtigt worden, weil das ätherische Öl erst in neuerer Zeit in Gebrauch gekommen ist und arzneiliche Anwendung gefunden hat. Seine Destillation ist

---

[1]) Avicennae *libri in re medica omnes; latine redditi* ab I. Paulo Mongio et I. Costaeo *recogniti.* 2. Vol. Venetis 1564. *„Canon medicinae"*. Lib. II. *tractat.* II. cap. 656.

[2]) *Liber* Serapionis *aggregatus in medicinis simplicibus.* Mediolani 1473.

[3]) Ali el Masudi, *Les Prairies d'Or, texte et traduite par* Meynard et P. de Courteille. 9 Vol. (im arabischen Urtexte beendigt im Jahre 984.) Paris 1861—1877. Vol. 1, p. 222.

[4]) Constantini Africani *Opera omnia.* Basiliae 1536. *Liber de gradibus.* p. 369.

[5]) Pauthier, *Le livre de* Marco Polo. Paris 1865. Tom. 2, p. 580.

[6]) *Compendium aromatariorum* Saladini *principis tarenti dignissimi medici diligenter correctum et emendatum.* 1488.

[7]) Vielleicht schon vor der Zeit des Mittelalters wurde das Holz des im südlichen Ostindien und den Philippinen einheimischen, der Familie der *Leguminosae* angehörenden Baumes *Pterocarpus santalinus* L. seines roten Farbstoffes halber gebraucht. Da es aus denselben Ländern wie das wohlriechende Sandelholz kam, scheint es anfangs mit diesem für verwandt gehalten und daher ebenfalls als Sandelholz bezeichnet worden zu sein. Dieser Irrtum und die gleiche Benennung sind geblieben und die beiden ganz verschiedenartigen Hölzer sind von manchem Schriftsteller ungenügend auseinandergehalten und oftmals zusammen gruppiert worden, so z. B. noch in der Frankfurter Liste vom Jahre 1450. Garcia da Orta bemerkte diesen Irrtum und suchte ihn, indessen erfolglos, aufzuklären (Ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India, e assi dalgũas frutas achadas nella ande se tratam.* 1563. Varnhagens Abdruck 1872. S. 188. — Editio Carolus Clusius 1539, p. 68.)

[8]) Ramusio, *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554. Fol. 357, 6.

[9]) Rumphii *Herbarium Amboinense.* Amstelodami 1741. Vol. 2, p. 42.

von Saladin,[1]) von Conrad Gesner[2]) und von Friedrich Hoffmann[3]) ausgeführt worden. Caspar Neumann und Dehne[4]) ermittelten die Ausbeute an Öl und P. Chapoteaut[5]) untersuchte es zuerst.

Auf Ceylon soll destilliertes Sandelholzöl schon im 9. Jahrhundert zur Einbalsamierung der Leichen der dortigen Fürsten gebraucht worden sein.[6])

Sternanisöl.

Wegen ihrer eigenartig gestalteten, aromatischen Früchte sind die Sternanisbäume wohl von alters her bekannt gewesen und berücksichtigt worden. In der chinesischen Literatur scheint über ihre Nutzanwendung wenig angeführt zu sein. Unter der Dynastie der Sung, zwischen den Jahren 970 bis 1127 n. Chr., hatten mehrere südliche Provinzen Chinas Sternanisfrüchte als Tribut zu liefern.[7]) Nach Europa scheint die Frucht zum ersten Male im Jahre 1578 von den Philippinen durch den Weltumsegler Thomas Cavendish gebracht und in London in den Handel gelangt zu sein. Dort lernte sie im Jahre 1589 der Professor Carolus Clusius von Leyden kennen und beschrieb sie unter dem Namen *Anisum philippinarum insularum.*[8]) Nach einer Angabe Redis soll Sternanis allerdings schon um die Mitte des 16. Jahrhunderts unter dem Namen *Foeniculum sinense* im italienischen Drogenhandel bekannt gewesen,[9]) scheint aber erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts benutzt worden zu sein.

Das ätherische Sternanisöl ist schon im Laufe des 18. Jahrhunderts destilliert worden, hat aber erst im 19. größere Ver-

---

[1]) *Compendium aromatariorum* Saladini. 1488. fol. 349.

[2]) Ein köstlicher Schatz Euonymi Philiatri. 1555. pag. 246.

[3]) Frederici Hoffmannii *Observatorium physico-chemicarum selectiorum.* Halae 1722. Lib. III. Observ. I, p. 69.

[4]) Crells Chemisches Journal **3** (1780), 18.

[5]) Bull. Soc. Chim. II. **37** (1882), 303.

[6]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* II. Edit., 599.

[7]) Bretschneider, *Study and value of Chinese botanical works.* Foochow 1870, p. 14.

[8]) Clusii *Rariorum plantarum historia.* Antwerp. 1601, p. 202.

[9]) Redi, *Experienze naturali.* Firenze 1671, p. 119. *Tavola* 2. — Lateinische Ausgabe: Redi, *Experimenta circa res diversas naturales, speciatim illas, quae ex India adferuntur.* Amstelodami 1675, p. 172.

wendung gefunden. Der Sternanis wurde auf seine Bestandteile und seinen Gehalt an ätherischem Öle nahezu gleichzeitig von Caspar Neumann und Friedr. Cartheuser,[1] später im Jahre 1818 von W. Meissner[2]) untersucht.

Ylang-Ylangöl.

Ylang-Ylangöl wird erst seit dem Anfang der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts auf der Philippinen-Insel Luzon gewonnen. Der erste, der sich mit der Darstellung des Öles befaßte, war der deutsche Apotheker F. Steck[3]) in Manila, der Onkel von Pablo Sartorius, dessen Namen noch jetzt die bekannte Spezialfirma für Ylang-Ylangöl trägt. Zu den ersten bedeutenderen Destillateuren der damaligen Zeit gehörten J. Witte und von Westernhagen.

In Europa hat besonders der Apotheker F. Rigand[4]) in Paris zur Verbreitung des Öles beigetragen. Es wurde aber erst in weiteren Kreisen bekannt durch die Pariser Welt-Ausstellung im Jahre 1878, auf der das Öl durch Oskar Reymann und Adolf Rönsch aus Manila ausgestellt wurde.

Macis- und Muskatnußöl.

Die alte Literatur enthält keine bestimmte Kunde über die Kenntnis oder den Gebrauch der Muskatnüsse im Altertum. Auf Macis deutende Angaben in älteren Schriften, wie in denen von Plautus, Scribonius Largus, Dioscorides, Plinius, Galen etc., können auch ebensowohl auf die aromatische Rinde des ostindischen Baumes *Ailanthus malabarica* D. C.[5]) bezogen werden. Die Früchte sind im Abendlande wahrscheinlich erst durch arabische Ärzte eingeführt worden.

---

[1]) F. A. Cartheuser, *Elementa chymiae-medicae dogmatico-experimentalis; una cum synopsi materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 327.

[2]) Chemische Untersuchung des Sternanis. Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker auf das Jahr 1818 und 1819, 1.

[3]) Pharm. Zentralh. 9 (1868), 46.

[4]) *Ibidem* 7 (1866), 478.

[5]) Acosta, *Tractato de las drogas y medicinas de las Indias orientales.* Burgos 1578. p. 40. — Mérat et De Leus, *Dict. de Materia medica.* 1832. Vol. 4 S. 173.

Um das Jahr 1180 sind Muskatnüsse unter den in Accon, dem Hafen des südlichen Syriens, eingeführten indischen Spezereien[1]) angeführt, und im Jahre 1158 befanden sich *„nuces muscatarum"* aus Alexandrien im Handel von Genua.[2]) Sie scheinen damals als geschätztes Räuchermittel gebraucht worden zu sein.[3]) Von der Zeit an wurden die Muskatnüsse auf allen größeren Warenmärkten bekannt und kamen schnell als eins der kostbarsten Gewürze und Spezereien in Gebrauch. Ihre wirkliche Herkunft scheint aber erst im Anfange des 16. Jahrhunderts durch die Reisenden Lodovico Barthema und Pigafetta[4]) bekannt geworden zu sein.

Zu dieser Zeit machten die Portugiesen bei der Besitznahme der Gewürzinseln die Muskatnüsse mit den anderen dort einheimischen Gewürzen zum Handelsmonopol. Als ein Jahrhundert später, im Jahre 1605, die Portugiesen von den Holländern vertrieben wurden, suchten diese die Produktion und den Handel auf wenige Inseln, besonders auf Banda und Amboina, zu beschränken und vernichteten zu diesem Zwecke auf den bisher ertragreichsten Inseln die Muskat- und andere gewürztragende Bäume und Sträucher und verboten deren Verpflanzung und Kultur.[5]) Dieses Verbot wurde erst im Jahre 1863 aufgehoben. Im Jahre 1769 gelang es den Franzosen, den Muskatnußbaum nach Mauritius zu verpflanzen und im Anfang dieses Jahrhunderts begannen die Engländer seine Kultur in Benkulen (Sumatra) und Penang.

Die Muskatnüsse und Macis gehörten bis zur neueren Zeit zu den teuersten Gewürzen und sind erst nach Einführung der Kultur der Bäume in holländischen, englischen und französischen Kolonien in reichlicher Menge produziert und damit auch billiger geworden.

Das destillierte Muskatnuß- und Macisöl war den Verfassern der um und nach der Mitte des 16. Jahrhunderts erschienenen

[1]) *Recueil des Historiens des Croisades.* Lois. 1843, S. 173. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 624.

[2]) *Historia Patriae monument.* Chartae II. Torino 1853, fol. 514.

[3]) Petrus de Ebulo, *Carmen da motibus siculis.* Basiliae 1746, p. 23.

[4]) Ramusio, *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554, fol. 183 und fol. 389b.

[5]) Hasskarl, Neuer Schlüssel zu Rumpfs *Herbarium amboinense.* Halle 1866. Vol. 2, p. 17.

Destillierbücher wohl bekannt. Valer. Cordus,[1]) Walter Ryff,[2]) Conrad Gesner,[3]) Porta,[4]) Winther[5]) und andere haben die Öle mehrfach erwähnt.

Das destillierte Macis- und das Muskatnußöl sind in den Apothekertaxen zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt und Worms vom Jahre 1582 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Die ersten Untersuchungen dieser Öle wurden von Caspar Neumann,[6]) Conrad Mich. Valentini[7]) und Bonastre[8]) gemacht.

Campheröl.

Campher ist in China schon im Altertum gewonnen und benutzt worden. Seine erste urkundliche Erwähnung scheint sich in Schriften des arabischen Fürsten Imru-l-Kais aus dem 6. Jahrhundert unserer Zeitrechnung,[9]) sowie im Koran selbst zu befinden, nach welchem Campher als ein Kühlungsmittel der Getränke der Seligen im Paradiese gilt.[10]) Aetius von Amida erwähnt im 6. Jahrhundert den Campher als Arzneimittel.[11]) Bei der Plünderung des Sassaniden-Palastes des Königs Choroës II. in Madain im Jahre 636 wurde neben Moschus, Ambra, Sandelholz und anderen Spezereien des Morgenlandes auch viel Campher erbeutet.[12]) Als später arabische Schiffer und

---

[1]) Valer. Cordi *Annotationes* in Pedanii Dioscoridis *de Materia medica libri* V. *De artificiosis extractionibus liber.* 1540. fol. 226.

[2]) Gualtherius Ryff. New gross Destillirbuch. Editio Frankfurt am Main 1556. fol. 181. 1888.

[3]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher Schatz etc. 1555. S. 215.

[4]) Portae *Magiae naturalis libri* 20. *Liber de destillatione.* Pars 1, p. 378.

[5]) Guintheri Andernacei *de medicina veteri et nova.* Basiliae 1571. p. 630—635.

[6]) Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Züllichau 1749. Bd. 2. T. 3, S. 437.

[7]) *Macis vulgo sed perperam*, Muskatenblume *dicta.* Dissertatio. Giessen 1719.

[8]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 8 II (1824), 231.

[9]) In Ibn Hagik al Hamdany handschriftlicher Beschreibung Arabiens, S. 170, und Flückigers Pharmacognosie, S. 159.

[10]) Le Koran, traduit par Kasimirski. Chap. 76, V. 5 u. 6.

[11]) Aetii ab Amida *medici graeci ex veteribus medicinae Tetrabiblos.* Editio Froben. Basiliae 1542. p. 926.

[12]) Weil, Geschichte der Chalifen. Mannheim 1846. S. 75.

Kaufleute nach Indien und China segelten, lernten sie nicht nur die Hauptstapelplätze kennen, die der Campher passierte, um vom südöstlichen Asien aus in die Mittelmeerländer zu gelangen, sondern auch seine Herkunftsstätten. So wurden die arabischen Kaufleute und Ärzte mit den verschiedenen Campherarten bekannt, die teils aus China, teils von Sumatra in den Handel kamen. Auch Marco Polo lernte im 13. Jahrhundert den Campher (Borneocampher?) auf Sumatra und Borneo kennen.[1])

Die Gewinnung des Camphers in Japan ist wohl zuerst von Engelbert Kämpfer[2]) beschrieben worden. Wahrscheinlich haben die Japaner das Herstellungsverfahren von den Koreanern gelernt. Es soll zuerst in der Provinz Satsuma auf Kiuschiu eingeführt worden sein und sich später auf das übrige Kiuschiu, auf Schikoku und auf andere Teile Japans ausgebreitet haben.[3]) Das Alter der Campherherstellung auf Formosa ist unbekannt. Klaproth,[4]) der die Insel zu Anfang des vorigen Jahrhunderts besuchte, erwähnt die Camphergewinnung als eine der bedeutendsten Industrien Formosas. Seit der Besetzung der Insel durch die Japaner nahm die Campherdestillation einen bedeutenden Aufschwung.

In der Arzneikunde war der Campher, außer bei den Arabern, im 11. Jahrhundert in Italien und im 12. Jahrhundert in Deutschland in Gebrauch.

Campheröl kam zuerst nach Europa i. J. 1884. Von Schimmel & Co. wurde in ihm Safrol als Hauptbestandteil aufgefunden und im Großen daraus hergestellt.

Cassiaöl und Ceylon Zimtöl.

Die Cassiarinde Chinas und die Zimtrinde des indischen Archipels gehören zu den am längsten bekannten und gebrauchten Gewürzen; die Cassiarinde wird schon in den frühesten chinesischen Kräuter- und Arzneibüchern, etwa 2500 Jahre vor

---

[1]) Yule, *Book of Ser Marco Polo.* London 1871. Vol. 2, p. 185. — Pauthier, *Le livre de Marco Polo.* Paris 1865. Vol. 2, p. 577. — Masudi, *Prairies d'Or.* Editio Meynard et de Courteille. Paris 1861. Vol. 1, p. 367. — Ritters Erdkunde von Asien. 1834. Bd. 3, S. 858—881.

[2]) E. Kämpfer, *Amoenitates exoticae.* Lemgo 1712. p. 772. (Mit Abbildung des Baumes).

[3]) James W. Davidson, The Island of Formosa. London u. Neuyork 1903.

[4]) Klaproth, *Memoires relatifs à l'Asie.* Paris 1824.

der christlichen Zeitrechnung, genannt[1]) und scheint schon 17 Jahrhunderte vor dieser in Ägypten in Gebrauch gewesen zu sein.[2]) Sie ist in den meisten Schriften des Altertums, so auch in der Sanskritliteratur und im alten Testament[3]) neben anderen Spezereien, erwähnt worden. Als Ursprungsland wurden teils mythische Länder, teils, wohl der üblichen Handelsstraßen wegen,[4]) Arabien und Äthiopien genannt.[5]) Zur Zeit der Hebräer lag der Zimthandel wesentlich in den Händen der Phönizier.[6]) Die phönizischen Kaufherren scheinen die Vermutungen und irrigen Annahmen über die Heimat der gewinnbringenden Rinde in ihrem Interesse unberichtigt gelassen zu haben, sodaß ihre wirkliche Herkunft Jahrhunderte lang unentschieden blieb.

Die Griechen und Römer kannten und gebrauchten Zimt; durch die Araber wurde er auch dem Abendlande zugeführt und wurde vom 8. Jahrhundert an ein wohlbekanntes, wenn auch kostbares Gewürz, welches vielfach unter den Geschenken von Fürsten unter sich oder an die Päpste genannt worden ist.[7])

---

[1]) Bretschneider, *On the study and value of Chinese botanical works, with notes on the history of plants and geographical botany from Chinese sources.* Foochow 1870.

[2]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. Leipzig 1868. — Schumanns kritische Untersuchungen über die Zimtländer. Ergänzungsheft No. 73 zu Petermanns Mitteilungen. Gotha 1883. S. 11.

[3]) 2. Buch Mose, Kap. 30, V. 23—24. — Psalm 45, 9. — Jeremias, Kap. 6, V. 20. — Hesekiel, Kap. 27, V. 19. — Sprüche Salomonis, Kap. 7, V. 17. — Hohe Lied Salomonis, Kap. 4, V. 14. — Jesus Sirach, Kap. 24, V. 20—21. — Offenb. Joh., Kap. 18, V. 13.

[4]) Geschichtliche Einleitung S. 6.

[5]) Dümichen, Die Flotte einer ägyptischen Königin. 1868. — Dümichen, Historische Inschriften. 1869. — Dümichen, Ägypten, in Onckens Allgem. Weltgeschichte. 1880. S. 100. — Herodoti *Historiarum libri.* Lib. 1, 107 und 110. Lib. 3, 110—112. — Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. 9, 4—5. — Arriani *Anabasis* Lib. 7, 20—21. — *Fragmenta historicorum graecorum. De mari Erythraeo* p. 97. — Dioscoridis *De medica materia libri quinque.* Lib. 1, 12—13. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 23. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 12, 41—43 u. 46. — *Periplus maris Erythraei.* Editio Fabricius, 1883, p. 47 u. 51. — A. H. L. Heeren, Ideen über die Politik, den Verkehr und den Handel der vornehmsten Völker der alten Welt. Göttingen 1796. Bd. 2, S. 611—613. — Meyer, Geschichte der Botanik, Bd. 2, S. 86.

[6]) Seite 6—7. — Lassen, Indische Alterthumskunde. Bonn 1847. Bd. 1, S. 280.

[7]) *Liber pontificus.* Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177. — *Pardessus, Diplomata chartae* etc. Paris 1849. Vol. 2, p. 309. — Jaffé, *Bibliotheca rerum Germanicarum.* 1886. Vol. 3, p. 218.

Während des 12. und 13. Jahrhunderts waren chinesischer und Ceylon Zimt im Levantehandel[1]) und in den Häfen des östlichen Mittelmeeres gewöhnliche Handelsartikel und vom 15. Jahrhundert an in den Apotheken gangbare Ware.[2])

Als in späterer Zeit neben dem chinesischen auch der teurere Ceylon Zimt in den Handel kam, wurden beide vielfach verwechselt, und es scheint, daß erst Garcia ab Orta im Jahre 1536 beide Rindenarten bestimmt unterschieden hat.[3]) Die Angaben der Portugiesen, die auf ihrer Entdeckungsreise unter Vasco da Gama im Jahre 1498 Ceylon erreichten, erwähnen auch Zimt als ein Produkt der Insel, ohne ihn indessen für besser zu halten als den ihnen bekannten chinesischen Zimt.[4]) Später war wohl der meiste auf dem Seewege über Ceylon nach den Häfen des Erythräischen und Roten Meeres gelangende Zimt chinesischer Herkunft. Der Ceylon Zimt wurde ursprünglich in den Wäldern im Innern der Insel gesammelt und war der heutigen durch Kultur veredelten und durch rationelle Schälung gewonnenen Innenrinde keineswegs gleichwertig. Diese bessere Gewinnungsweise scheint zu Ende des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein.[5]) Nach der Besitznahme von Ceylon durch die Holländer im Jahre 1556 führte einer der Gouverneure die Zimtkultur mit so gutem Erfolge ein, daß die Holländer bald eine feinere Rinde als die in den Wäldern von wildwachsenden Bäumen gewonnene in solcher Güte und Menge lieferten, daß sie den gesamten europäischen Bedarf zu decken vermochten.[6]) Nach der Besitzergreifung der Insel durch die Engländer im

[1]) Seite 12.

[2]) Fr. Bald. Pegolotti, *La pratica della mercatura.* In Pagnini *Della decima e delle altre gravezze* etc. Lisboa e Lucca. 1766. p. 27, 44, 49, 64. — Joh. de Garlandia, *Dictionnaire.* Editio Schéler in *Lexigraphie latine du* 12. et 13. *siècle.* p. 28.

[3]) Garcias ab Horto, *Colloquios dos simples e drogas he cousas medicinais da India* etc. 1563. Editio F. A. von Varnhagen. 1872. S. 63. — Editio Clusius, *Aromatum et simplicium aliquot medicamentoriorum apud Indos nascentium historia.* Antverpiae 1593. p. 60.

[4]) Odoardo Barbosa in Ramusios *Delle navigationi et viaggi.* 1554. Editio *Hakluyt Society,* London 1866. „*East Indies*".

[5]) *Lettera* di Filippo Sassetti a Francesco I. di Medici, *Storia dei viaggiatori italiani.* Livorno 1875. p. 367.

[6]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum.* 1787. Vol. 4, p. 421. — Nees von Esenbeck, *Amoenitates botanicae Bonnenses.* 1823. Fasc. 1.

Jahre 1796 wurden der Zimtbau und -handel Monopol der Englisch-Ostindischen Kompanie. Dieses Monopol währte bis zum Jahre 1833.[1]) Die damit eingeführte Erhebung eines beträchtlichen Ausfuhrzolles erschwerte den Handel, und dies veranlaßte die Holländer, den Zimt auf Java und Sumatra anzubauen.

Als im Laufe des 15. Jahrhunderts die destillierten (gebrannten) Wässer zum Arzneigebrauch allgemein bereitet[2]) wurden, ist auch ohne Zweifel die Zimtrinde zur Darstellung von Zimtwasser benutzt worden. Der zu Ende des 15. Jahrhunderts lebende Kanonikus St. Amando von Doornyk scheint außer Bittermandelöl, Rautenöl und einigen anderen Ölen zuerst das Zimtöl destilliert zu haben.[3]) Valerius Cordus hatte das Öl um das Jahr 1540 dargestellt,[4]) und es mag damals schon in der Arzneikunde Verwendung gefunden haben, sodaß es in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* Aufnahme fand. Lonicer destillierte bald darauf die Öle der Gewürze, darunter auch Zimtöl, in einem neuen, eigenartigen Apparate.[5]) In Taxen ist Zimtöl zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574 und der von Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 aufgezählt worden. Winther von Andernach[6]) destillierte und beschrieb das Öl im Jahre 1570, und G. B. Porta im Jahre 1589.[7])

Die ersten Beobachtungen beschränkten sich beim Zimtöl wesentlich auf die sich bei längerem Stehen bildenden kristallinischen Abscheidungen. Solche wurden unter anderem beschrieben von Ludovici[8]) um das Jahr 1670 und später von Slare in England,[9]) von Boerhaave[10]) und Gaubius[11]) in

---

[1]) Sir James Emerson Tennent, *Ceylon, an account of the island, physical, historical and topographical.* 5th Edit. London, 1860. Vol. 2, p. 164.

[2]) Seite 41.

[3]) Seite 36.

[4]) Valerius Cordus, *De artificiosis extractionibus liber.* Edit. Gesner. Argentator. 1561. fol. 226.

[5]) Siehe das Kapitel: Geschichte der Destillierweisen.

[6]) Guintheri Andernacei *Liber de veteri et nova medicina.* Basiliae. 1571. p. 630—635.

[7]) G. B. della Porta, *Liber de destillatione.* Romae 1563. fol. 75.

[8]) *Ephemerides medico-physicae Academiae naturalis. Curiosorum observationes* 145. p. 378.

[9]) *Philosophical Transactions of the Royal Society* of London. Vol. 3. (1686), p. 362.

[10]) Boerhave, *Elementa chemiae* etc. Lugduni Batavorum 1732. Vol. 1, p. 106. — Vol. 2, p. 114 u. 121.

[11]) Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leydae 1771. p. 29.

Holland. Der letztere hielt die Kristalle für Campher, Du Menil[1]) und Stockmann[2]) hielten sie für Benzoesäure, Dumas und Péligot[3]) erkannten sie im Jahre 1831 als Zimtsäure. C. Bertagnini stellte im Jahre 1852 den Zimtaldehyd rein dar.[4])

Der Gehalt der verschiedenen Cassia- und Zimtrinden an ätherischem Öle wurde von G. W. Wedel[5]) im Jahre 1707, von Friedr. Cartheuser,[6]) von Caspar Neumann[7]), von Phil. F. Gmelin[8]) im Jahre 1763, von J. F. A. Göttling[9]) um das Jahr 1803 und nahezu um dieselbe Zeit von Dehne[10]) und nochmals im Jahre 1813 von Buchholz[11]) ermittelt.

Sassafrasöl.

Wie bei Birkenrindenöl[12]) bereits erwähnt wurde, dürfte nächst dem Terpentinöl das Sassafrasöl das in Nordamerika zuerst destillierte ätherische Öl sein. Durch ihr angenehmes Aroma war die Sassafraswurzelrinde unter dem Namen „*Pavame*" bei den Eingeborenen als ein von alters her beliebtes Kaumittel, als ein Zusatz zum Rauchtabak[13]), als Gewürz zur Aromatisierung erfrischender Getränke, sowie als Heilmittel allgemein im Gebrauch. Durch seinen eigenartigen Habitus soll der Sassafrasbaum schon den Spaniern bei ihrer ersten Landung auf Florida unter Ponce de Leon im Jahre 1512 und demnächst unter de Soto im Jahre 1538 aufgefallen und für eine Art Zimt-

---

[1]) Buchners Repertor. der Pharmacie 5 (1819), 1. — Schweiggers Journal für Chemie und Physik 21 (1819), 224.

[2]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 14 (1827), 237.

[3]) Annal. Chim. et Phys. II. 57 (1834), 305. — Liebigs Annalen 14 (1835), 50.

[4]) Liebigs Annalen 85 (1853), 271.

[5]) Wedel, *De cinnamomo.* Dissertatio, Jenae 1707.

[6]) Cartheuseri *Elementa chymiae dogmatico-experimentalis.* Halae 1736. Vol. 1, p. 127; Vol. 2, p. 109 u. 187.

[7]) Neumannii *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel, Züllichau 1750. Vol. 2, pars 2, p. 20.

[8]) Philipp F. Gmelin, *De analepticis quibusdam nobilioribus et cinnamomo.* Dissertatio, Tübingen 1763.

[9]) J. F. A. Göttling, Analyse der Cassienzimtrinde. — Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1804, 1.

[10]) Neues Berl. Jahrbuch für Pharmacie 1805, 289.

[11]) Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1814, 1.

[12]) S. 127.

[13]) C. S. Rafinesque, *Medicinal Flora or Manual of the Medical Botany of the United States of North America.* 1830. Vol. 2, p. 235.

baum gehalten worden sein. Jedenfalls galt der Sassafrasbaum seitdem als eine wertvolle Genuß- und Arzneipflanze.[1]) In Mexiko war er schon frühzeitig als solche bekannt.[2]) Noch in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts wurden Sassafras-Rinde, Blätter und Blütenknospen in den mittleren Unionstaaten anstatt des chinesischen Tees gebraucht.[3])

In Deutschland wurden Sassafras-Holz und -Rinde als neue amerikanische Droge unter dem Namen *Lignum pavanum, Lignum floridum, Lignum Xylomarathrum* (Fenchelholz) um das Jahr 1582 benutzt,[4]) und im Jahre 1610 kamen junge Sprößlinge der Pflanze nach England und wurden dort kultiviert.[5]) Rinde und Holz scheinen um das Jahr 1620 zuerst von Angelus Sala aus Vicenza, der während der Jahre 1610—1639 als Leibarzt des Herzogs von Mecklenburg in Schwerin lebte, destilliert worden zu sein. Dieser bemerkte auch, daß das ätherische Sassafrasöl schwerer sei als Wasser.[6]) In der *Pharmacopoea medico-physica* von Schröder in Frankfurt a. M. vom Jahre 1641 befindet sich die Beschreibung der Destillation des Sassafrasöles, während die Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 das *Oleum ligni sassafras* schon unter den destillierten Ölen anführt. Auch wurde das Sassafrasöl um das Jahr 1715 von Friedrich Hoffmann in Halle destilliert und als farblos und spezifisch schwer beschrieben.[7]) John Maud in England beobachtete im Jahre 1738 die Bildung von großen Kristallen von „Sassafrascampher".[8]) Die ersten Untersuchungen des Öles sind von Muschenbröck, von Caspar Neumann[9]) und von Dehne[10],) gründlichere aber

---

[1]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574. p. 51. *Editio latina* Clusii. Antverpiae 1593. p. 355—359.

[2]) Joannis de Laet, *Americae utriusque descriptio, Novus Orbis, seu descriptionis Indiae occidentalis libri* 18 Lugduni Batav. 1633. p. 215.

[3]) J. U. Lloyd, *Historical study of Sassafras.* Pharmac. Era, (Neuyork) 20 (1898), 608.

[4]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmacie. Halle 1876. S. 30—31.

[5]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* 1879, p. 537.

[6]) Sala, *Opera physico-medica. Hydrelaeologia.* Rostock 1639, p. 84.

[7]) Fr. Hoffmannii, *Observationes physico-chymicae. Observatio* I. *De oleis destillatis inque eorum destillatione observanda.* p. 13—14.

[8]) Philosophical Transactions of the Royal Society. London, 8 (1809), 243.

[9]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* 1749. Vol. 2, pars 3, p. 248.

[10]) Pfaff, System der *Materia medica.* 1815. Bd. 4, S. 242.

erst im Jahre 1869 von E. Grimaux und I. Ruotte[1]) ausgeführt worden.

Nähere und bestimmte Angaben über den arzneilichen Gebrauch der Sassafrasrinde und des Holzes scheinen in der amerikanischen Literatur zu fehlen, ebenso solche über die ersten Anfänge der Destillation des Öles. Außer den erwähnten Mitteilungen von Monardes, De Laet und anderen befindet sich eine der ersten Angaben darüber in der auf S. 101 (Note 7) genannten Liste der um das Jahr 1610 von der „Provinz Virginia" nach England eingeführten Drogen, und mehr als ein Jahrhundert später eine weitere Erwähnung von Sassafras in dem Reiseberichte des schwedischen Botanikers Peter Kalm, welcher die nord-atlantischen Teile der damaligen englischen Kolonie bis Montreal und Quebec im Jahre 1748—1749 bereist hat. Er fand den Sassafrasbaum in Pennsylvanien, New Jersey und Neuyork sehr verbreitet.[2]) Kalm erwähnt auch, daß Rinde und Holz des Baumes zur Aromatisierung von Wurzelbier und von Branntwein, sowie als Heilmittel allgemein gebraucht wurden. Bei der Destillation des Branntweins wurden Rinde und Holz mit dem Branntwein gemeinsam destilliert.[3])

Schon bei den Indianern stand Sassafras als Blutreinigungsmittel in hohem Ansehen.[4]) Auch die späteren Kolonisten des Landes benutzten Sassafras zur Bereitung ihrer Hausmittel.

Wann die Destillation des Öles in Amerika begonnen hat ist unbekannt, wahrscheinlich erst zu Anfang des vorigen Jahrhunderts. Denn Joh. David Schöpf, ein erfahrener Arzt und guter Beobachter, der die atlantischen Unionstaaten während der Jahre 1783 und 1784 bereiste und die weite Verbreitung der Sassafrasbäume in seinem Reiseberichte mehrmals erwähnte, scheint von einer Destillation des Sassafras noch nicht gehört zu haben.[5])

---

[1]) Compt. rend. 68 (1869), 928.

[2]) Peter Kalm, Beschreibung der Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748 u. 49. Deutsche Übersetzung. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 355.

[3]) *Ibidem.* Bd. 2, S. 482.

[4]) C. S. Rafinesque, *Medicinal Flora or Manual of the Medical Botany of the United States of North America.* 1830. Vol. 2, p. 235.

[5]) Johann David Schöpf, Reise durch die mittleren und südlichen Vereinigten nordamerikanischen Staaten, nach Ost-Florida und den Bahama-Inseln in den Jahren 1783—1784. Erlangen 1788. Bd. 1, S. 415.

Lorbeeröl.

Der Lorbeerbaum, *Laurus nobilis* L., hat im klassischen Altertum als Symbol des Sieges und Ruhmes hohe Bedeutung,[1]) sonst aber keine andere Verwendung als die einer Schmuckpflanze gehabt. Im Mittelalter haben Rinde und Blätter arzneiliche Anwendung gefunden.

Die durch Auskochen der Lorbeeren gewonnene, aus einem Gemisch von fettem und ätherischem Öle bestehende Lorbeerbutter *(Oleum laurinum)* wurde schon im Altertum gebraucht und ist in der älteren Literatur unter den zu Salbungen und arzneilich verwendeten Artikeln[2]) und selbst unter den Spezereien[3]) erwähnt worden. Sie war in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 aufgenommen worden.

Das ätherische Öl der Lorbeerfrüchte scheint früher arzneilich gebraucht worden zu sein und ist in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 und in anderen aus späterer Zeit erwähnt worden.

Löffelkrautöl.

Das Löffelkraut galt im Mittelalter als ein Heilmittel gegen Skorbut und ist als solches in älteren Arznei- und Destillierbüchern erwähnt und von Joh. Wier[4]) in einer Schrift über Skorbut im Jahre 1567 abgebildet worden. Das destillierte Löffelkrautöl scheint seit der Mitte des 16. Jahrhunderts bekannt und arzneilich in Gebrauch gewesen zu sein. Dieser war indessen nur vereinzelt, denn das Öl ist in keiner Ausgabe des *Dispensatorium Noricum*, der *Pharmacopoea Augustana* und in Joh. Christ. Schröders *Pharmacopoea medico-physica* von Frankfurt a. M. angeführt worden, wohl aber in der Frankfurter Taxe des Jahres

---

[1]) Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. 3. Aufl. 1877. S. 196—201.

[2]) Dioscorides, *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 53. — Palladius, *De re rustica.* II. 7. Editio Nisard, p. 554. — Plinii *Naturalis historiae libri. Lib.* 7. — Editio Littré. Vol. 1, p. 548. — Hildegardis Abbatissae *Physica.* Editio Migne. *Patrologiae Cursus completus.* Vol. 197. 15, p. 1228.

[3]) Douët-d'Arcq, *Comptes de l'Argenterie des rois de France au* XIV[me] *siècle.* 1851. Vol. 1, pag. 207.

[4]) Joh. Wier (Piscinarius), *Medicarum observationum rararum liber.* Basiliae 1567, p. 32—34.

1587. Später wurde es in Inventurverzeichnissen von Apotheken in Braunschweig und Dresden vom Jahre 1640 und 1683 genannt[1]) und im Anfange des 18. Jahrhunderts von Friedr. Hoffmann in Halle destilliert und beschrieben.

Senföl.

Der Senfsame war schon im Altertum bekannt und offenbar aus dem einen oder anderen Grunde geschätzt, denn er ist im neuen Testament mehrfach in symbolischem Sinne genannt worden.[2]) Die erste Nutzanwendung scheint der Senfsame als Gewürz[3]) und später auch unter den äußerlich gebrauchten Arzneimitteln gefunden zu haben; als solches ist er von Theophrast,[4]) Dioscorides,[5]) Plinius,[6]) Scribonius Largus[7]) und Alexander Trallianus erwähnt worden. In den Schriften des Columella findet sich die erste Anleitung zur Bereitung von Tafelsenf.[8]) Um das Jahr 800 n. Chr. bestanden Senfpflanzungen in der Nähe von Paris[9]), und solche wurden im Capitulare Karl des Großen vom Jahre 812 angeordnet.[10]) Von arabischen Anpflanzungen in Spanien[11]) aus scheint die Senfkultur vom 10. Jahrhundert an in Deutschland und Frankreich und von hier aus im 12. Jahrhundert auch in England[12]) Eingang gefunden zu haben.

Die erste Angabe, die auf eine Kenntnis des durch Destillation mit Wasser entstehenden destillierten Senföles

---

[1]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876.

[2]) Evang. Matthaei, Kap. 13, V. 31. — Evang. Lucae, Kap. 13, V. 18—19.

[3]) Mommsen, Berichte der Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig 1851, p. 1—80.

[4]) Theophrasti Eresii *opera, quae supersunt, omnia.* Editio Wimmer 1866, p. 109.

[5]) Dioscoridis *de materia medica libri quinque* in Kühn-Sprengel, *Medicorum graecorum opera quae extant.* 1829. Vol. 1, p. 52, 191 und 293.

[6]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 19, p. 54 und Lib. 20, p. 87.

[7]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. 1887. 9, p. 56.

[8]) Columellae *De re rustica et de arboribus.* Editio Nisard. 1877. p. 493.

[9]) Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon. Paris 1844. p. 716.

[10]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin 1878, 241—260.

[11]) Dozy, *Le Calendrier de Cordue de l'année* 961. Leyde 1873.

[12]) Rogers, *History of agriculture and prices in England.* 1866. p. 223. — Pharmaceutical Journal III. 8 (1878), 852.

schließen läßt, befindet sich in Portas Schriften[1]) und später in einer solchen von dem Pariser Apotheker Nic. le Febvre,[2]) indessen scheint erst Boerhave das ätherische Senföl im Jahre 1732 dargestellt und auf seine Eigenschaften aufmerksam gemacht zu haben.[3]) Den Schwefelgehalt des Öles erkannte Thibierge in Paris im Jahre 1819;[4]) Jul. Fontenelle bestimmte im Jahre 1824 das schon von Boerhave und Murray[5]) beobachtete schwere spezifische Gewicht und die Wasserlöslichkeit des Senföls.[6])

Obwohl in der Praxis schon längst erkannt worden war, daß der Senfsamen kein fertig gebildetes ätherisches Öl enthält, so wiesen doch erst im Jahre 1825 Glaser,[7]) 1831 Boutron und Robiquet[8]) und unabhängig davon Fauré[9]) sowie Guibourt[10]) nach, daß zur Senfölbildung Wasser notwendig sei. Kurz darauf (1833) führten Dumas und Pelouze[11]) die erste Elementaranalyse aus und entdeckten die Verbindung des Senföls mit Ammoniak (Thiosinamin). Daß die Entstehung des Senföls durch ein Ferment veranlaßt wird, fanden Boutron und Fremy.[12]) Sie isolierten das Myrosin durch Ausziehen des Samens mit Alkohol, und erhielten Senföl, als sie diesen Körper auf den wässrigen Auszug des vorher mit Alkohol extrahierten Senfs

---

[1]) Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Romae 1608. p. 153.

[2]) N. le Febvre, *Traité de la Chymie.* Paris 1660. Tom. 1.

[3]) Boerhave, *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis.* Lugduni Batavorum 1732. Editio Londini. 1732, pars 2, p. 38.

[4]) Journ. de Pharm. 5 (1819), 20, 439 und 446. — Trommsdorffs Neues Journ. d. Pharm. 4 II. (1820), 250.

[5]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum.* Göttingen 1794. Vol. 2, p. 399.

[6]) Journ. de Chim. médicale 1 (1825), 130. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 15 II. (1827), 210.

[7]) Repert. f. d. Pharm. I. 22 (1825), 102.

[8]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 294. — Geigers Magazin f. Pharm. und Exper. Kritik 36 (1831), 64 u. 67.

[9]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 299 und 21 (1835), 464.

[10]) Journ. de Pharm. II. 17 (1831), 360.

[11]) Ann. de Chim. et Phys. II. 53 (1833), 181. — Liebigs Annalen 10 (1834), 324.

[12]) Journ. de Pharm. II. 26 (1840), 48 u. 112. — Liebigs Annalen 34 (1840), 230.

einwirken ließen. Das Sinigrin (myronsaures Kali) wurde zuerst von Bussy[1]) dargestellt, der die in dieser Verbindung enthaltene Säure „*acide myronique*" nannte und alsdann in Gemeinschaft mit Robiquet[2]) die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten des Senföls gegen Reagentien ermittelte. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung wurde wesentlich durch Will[3]) gefördert, der gleichzeitig mit Wertheim[4]) das Senföl als Schwefelcyanallyl ansprach.

Durch die Arbeiten von Ludwig und Lange[5]) wurde die Existenz des Sinigrins bestätigt, und dessen Zerfall bei der Gärung in Senföl, Zucker und saures schwefelsaures Kali festgestellt. Weitere Aufklärung der bei dieser Reaktion stattfindenden Vorgänge brachten die ausführlichen Studien von Will und Körner.[6])

Veranlaßt durch die künstliche Darstellung des Senföls aus Allyljodid und Rhodankalium durch Zinin[7]) sowie Berthelot und de Luca[8]), hatte man das Senföl als Ester der Thiocyansäure angesehen, denen jedoch, wie Oeser[9]) hervorhob, ganz andere und vom Senföl verschiedene Eigenschaften zukommen.

Die wahre Konstitution des Senföls als Ester der isomeren Isothiocyansäure wurde durch Billeter,[10]) sowie durch Gerlich[11]) erkannt, die zeigten, daß sich bei der oben erwähnten, zur Synthese benutzten Reaktion zunächst Rhodanallyl, oder Thiocyanallyl bildet, und daß sich dieses beim Erhitzen in das isomere Isothiocyanallyl umlagert.

Zur Erklärung der hier vorliegenden Isomerie hatte A. W. Hofmann[12]) zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß bei den

---

[1]) Journ. de Pharm. II. **26** (1840), 39. — Liebigs Annalen **34** (1840), 223.
[2]) Journ. de Pharm. II. **26** (1840), 110.
[3]) Liebigs Annalen **52** (1844), 1.
[4]) Liebigs Annalen **52** (1844), 54.
[5]) Zeitschr. f. Chemie und Pharm. **3** (1860), 430, 577.
[6]) Liebigs Annalen **125** (1863), 257.
[7]) Journ. f. prakt. Chem. **64** (1855), 504. — Liebigs Annalen **95** (1855), 128.
[8]) Compt. rend. **41** (1855), 21.
[9]) Liebigs Annalen **134** (1865), 7.
[10]) Berl. Berichte **8** (1875), 464 u. 820.
[11]) Berl. Berichte **8** (1875), 650. — Liebigs Annalen **178** (1875), 89.
[12]) Berl. Berichte **1** (1868), 28.

Thiocyanverbindungen der Kohlenstoff mit dem Stickstoff, bei den Isothiocyanverbindungen jedoch mit dem Schwefel direkt verbunden sei.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß auch bei der Senfölgärung aus Sinigrin zuerst Rhodanallyl entstände, führte E. Schmidt[1]) Gärungsversuche bei niedriger Temperatur aus, durch die festgestellt wurde, daß selbst bei 0° neben Spuren von Rhodanallyl direkt Senföl auftritt.

Die letzte in Bezug auf die Spaltung des Sinigrins noch bestehende Unklarheit wurde durch die Untersuchung von Gadamer[2]) beseitigt, der nachwies, daß die Formel des Sinigrins $C_{10}H_{16}NS_2KO_9$ und nicht, wie Will und Körner angenommen hatten, $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ sei, und daß die Spaltung gerade wie bei den übrigen Glycosiden unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser vor sich gehe.

Storaxöl.

Der Storax war schon unter den Spezereien des Altertums bekannt und ist als solche von Herodot,[3]) Theophrast[4]) und Dioscorides[5]) erwähnt worden. Die mittelalterliche Literatur hat Storaxarten verschiedener Herkunft gekannt, die zeitweise auch arzneiliche Anwendung fanden.

Das ätherische Öl des Storax ist von Walter Ryff,[6]) von Conrad Gesner[7]) und aus dem mit *Aqua vitae* (Spiritus) angefeuchteten Harze von Porta[8]) destilliert worden.

Öl aus amerikanischem Storax.

Zu den Drogen der neuen Welt, die nach der Entdeckung von Amerika in Europa Berücksichtigung fanden, gehörte auch der aromatische Balsam eines „*Ocosotl*" genannten Baumes aus Mexiko und zentralamerikanischen Ländern, welcher dem seit

[1]) Berl. Berichte **10** (1877), 187.

[2]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 44.

[3]) Herodoti *Historiarum* libri. Lib. 3, 97 u. 107.

[4]) Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Uebergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin 1877. S. 370.

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. I, p. 82; II, p. 375.

[6]) Gualtherius Ryff, New gross Destillirbuch. 1556. fol. 176.

[7]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. Vol. 1, S. 237.

[8]) Giov. Battistae Portae *Magiae naturalis libri viginti.* 1563. *Liber de destillatione,* p. 378.

alters bekannten Storax *(Styrax liquidus)* aus der Levante in nahezu allen Eigenschaften ähnlich war. Wie bei diesem, so war man noch weit mehr bei den amerikanischen Balsamarten (Tolu, Peru, Copaiva etc.) lange Zeit über die Abstammung und Gewinnungsweise im unklaren und verwechselte oftmals Balsame verschiedener Herkunft.

Die ersten Beschreibungen des amerikanischen Storax finden sich unter anderem in den Werken der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebenden Nicolas Monardes,[1]) Garcia da Orta[2]) und Petrus Andr. Matthiolus.[3])

Die erste Untersuchung des amerikanischen Storax führte Bonastre[4]) aus. Er erhielt bei der Destillation eines augenscheinlich relativ frischen Balsams die hohe Ölausbeute von 7 Proz. Weitere Untersuchungen über den Storax wurden Ende der fünfziger Jahre von Wm. Procter[5]) und 1874 von W. L. Harrison[6]) gemacht.

---

[1]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574. p. 121—123. *Editio latina* Caroli Clusii. Antverpiae 1593. p. 44.

[2]) Garcias ab Horto, *Aromatum et simplicium aliquot medicamentorum apud Indos nascentium historia. Deinde latino sermone in epitomen contracta . . . locupletioribus ab annotatiunculis illustrata a Carolo Clusio Atrobate. Quarta Editio, castigator et aliquot locis auctior, Justus Bertramus. Antverpiae 1593. — „Advehitur Hispalim, totius, non dicam Baeticae, sed etiam Hispaniae celeberrimum emporium, olei quoddam genus ex America, subrusi coloris, cujus mirabiles praedicant effectus in omnibus uteri morbis. Id oleum de Liquidambar nuncupant, ejus sane odoris fere, qui Styracis odorem aemuletur. Id vero ex eo liquore exprimitur, quem de Ocosotl arbore destillare Mexicana historia tradit in hunc modum: Inter arbores Mexicanas memoratur et Ocosotl arbor praegrandis et venusta, foliis hederae similibus. Hujus liquor quem Liquidambar nuncupant, vulnera curat, atque cum corticis ipsius pollim permixtus, elegans odoratumque suffimentum praebet".*

[3]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia.* Veneti 1554. Deutsche Ausgabe 1598. Lib. 1. fol. 90. „Zu den Styraxarten gehört auch ein aus Neu-Spanien und Westindien kommendes flüssiges Harz, welches bei Einschnitten aus der Rinde großer Bäume mit epheuartigen Blättern ausfließt. Diese Bäume heißen *„Ocosotl"*. Die Eingeborenen kauen die Rinde mit dem exsudierten Harze. Dieselbe ist angenehm wohlriechend und gibt beim Auspressen ein dickes, ebenso riechendes Öl, *Oleum liquidambar.*"

[4]) Journ. de Pharm. II. **16** (1830), 88; *Ibidem* II. **17** (1831), 338. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **21** II. (1830), 242 und **24** II. (1832), 236.

[5]) Americ. Journ. Pharm. **29** (1857), 261; *Ibidem* **38** (1866), 33. — Proceed. Americ. Pharm. Ass. **13** (1865), 160.

[6]) Americ. Journ. Pharm. **46** (1874), 161—165. — Arch. der Pharm. **206** (1875), 541.

Rosenöl.

Die Anmut und der Wohlgeruch der Rosenblüten haben schon von frühester Zeit an ihre Wertschätzung und Benutzung veranlaßt. Dies bekundet die gesamte ältere Literatur, und von allen Blütendüften war das der Rosen wohl von jeher das bevorzugteste. In chinesischen und Sanskrit-Schriften ist der Wohlgeruch der Rosen vielfach gepriesen, und mit Rosenduft gesättigte Öle und Fette dienten im Religionskultus und zu Balsamierungen aller Art im frühesten Altertum.[1] So salbte schon Aphrodite den Leichnam Hektors mit Rosenöl,[2] und die Griechen und Römer feierten jährlich ein Rosenfest, an dem die Gräber der Angehörigen mit Rosen bekränzt und ihre Grabsteine mit Rosenöl gesalbt wurden.[3] Von allem Blütenkultus war der der Rosen von alters her der vornehmste.[4]

Die erste Beschreibung der Darstellungsweise des vormals gebräuchlichen Rosenöls befindet sich in den Schriften des Dioscorides.[5] Es war lediglich ein stark aromatisiertes, fettes Öl; und das gilt wohl für die Mehrzahl der bis weit in das Mittelalter hinein gebrauchten und als *Oleum rosarum, Oleum rosatum* oder *rosaceum* etc. bezeichneten Rosenöle.

Abgesehen von apokryphen persischen und anderen orientalischen Überlieferungen, befinden sich die ersten bestimmten Angaben über die Destillation der Rosen und den Gebrauch des Rosendestillates in den Schriften des arabischen Geschichtsschreibers Ibn Chaldun, der angibt, daß das Rosenwasser im 8. und 9. Jahrhundert n. Chr. ein bedeutender, bis China und

[1] In Palästina scheinen Rosen nicht kultiviert worden zu sein. Sie sind in der Bibel nur wenige Male erwähnt. Die öfters genannte „Rose von Jericho" (*Anastatica hierochuntica* L.) ist eine kleine, beim Trocknen sich kugelförmig zusammenrollende Pflanze, die zu den *Cruciferae* gehört und auf Wüstensand wächst. (Weisheit Salom., Kap. 2, V. 8. — Hohe Lied Salom., Kap. 2, V. 1. — Jes. Sirach, Kap. 24, V. 18; Kap. 50, V. 8. — Apost. Gesch. Kap. 2, V. 8).

[2] Homeri *Ilias.* Kap. 23, V. 186.

[3] Friedländer, Sittengeschichte der römischen Kaiserzeit. 5. Auflage, 1881. S. 254.

[4] Ferd. Cohn, Die Pflanze. Breslau 1882. S. 326—335. — Flückiger, Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 43, 91.

[5] Seite 41. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 56 u. 123 und Vol. 2, p. 399—404.

Indien gehender Handelsartikel gewesen sei.[1]) In einem Zeremonienkodex des oströmischen Kaisers Constantin VII. vom Jahre 946 n. Chr. wird persisches Rosenwasser als Schönheitswasser erwähnt,[2]) und im Anfang des 10. Jahrhunderts wurde es von dem Kaiser Michael VIII., Nonus Theophanes[3]), als Heilmittel gebraucht und empfohlen. Der im Anfang des 12. Jahrhunderts lebende Arzt des Kalifen Ebn Attafir von Marokko, Avenzoar,[4]) und der gleichzeitig in Konstantinopel lebende Arzt Joannes Actuarius[5]) benutzten Rosenwasser als Augenmittel und Rosenölzucker als inneres Heilmittel.

Um jene Zeit scheint Persien das meiste Rosenwasser geliefert zu haben. Im 14. Jahrhundert wurde solches auch von Mesopotamien aus versandt.[6]) Nach der Blütezeit des Levantehandels betrieben Portugiesen und Holländer den Handelsverkehr von den Häfen am persischen Meerbusen und von Aden nach dem Abendlande sowohl wie nach Indien, und unter ihren Handelsgütern bildete Rosenwasser einen beträchtlichen Teil.[7]) Nach Spanien verbreitete sich die Rosendestillation im 10. Jahrhundert durch die Araber.[8])

Durch das ganze Mittelalter hindurch waren daher die Rosenkultur und die Destillation des Rosenwassers offenbar ein viel betriebener und wichtiger Erwerbszweig Persiens. Bei der großen Menge des dort jährlich destillierten Rosenwassers[9]) ist das sich bei niedriger Temperatur butterartig abscheidende Rosenöl schon frühzeitig erkannt und vermutlich zur Parfümierung von

---

[1]) *Notices et extraits des manuscrits de la bibliothèque impériale* à Paris. Tom. 19 (1862), p. 364. — Istachri, Das Buch der Länder. Editio Mordmann. Hamburg 1754. S. 73.

[2]) Constantinus Porphyrogenitus, *De ceremonibus antiquis byzant.* Editio Reiske, Lipsiae 1751. Lib. II. Kap. 15, p. 338.

[3]) Nonus Theophanes. Editio Bernardi. Praefatio ad Synesium: *de febribus.* Amstelodami 1749. Kap. 28, p. 112.

[4]) Seite 27.

[5]) Actuarius, *De medicamentorum compositione.* Joanne Ruellio interprete. Basiliae 1540. p. 18, 19, 22, 31.

[6]) *Voyage* d'Ibn Batontah. 1854. Tom. 2, p. 140. Traduite par Defrémery.

[7]) Carl Ritter, Erdkunde von Westasien. Bd. 8. S. 745 u. Bd. 9, S. 1010.

[8]) *Calendrier rural* d'Harib in Duran de la Malle, *Climatologie comparée.* Paris 1849. p. 65. — Dozy, *Le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde, 1873.

[9]) Siehe S. 68.

Öl und Fett benutzt worden, falls nicht etwa das persische Rosenwasser, wie es ja in früherer Zeit so oft geschah, durch Destillation mit stark alkoholhaltigem Wein gewonnen wurde.[1]

Die erste Angabe über Rosenöl, die allenfalls auf destilliertes Öl bezogen werden kann, befindet sich in den Schriften Mesues[2] und in dem Kalender Haribs vom Jahre 961 n. Chr., in welchem eine zur Bereitung von Rosenkonserve und Rosenwasser geeignete Zeit angegeben wird.[3] Saladin von Asculi,[4] Leibarzt eines Fürsten von Tarent, beschrieb in seinem gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts verfaßten „*Compendium aromatariorum*" die Destillation der Rosen zum Zwecke der Gewinnung von Rosenwasser und Rosenöl.

Nach der Angabe Langles[5] soll destilliertes Rosenöl in der von Mohammed Achem geschriebenen Geschichte der Groß-Moguln vom Jahre 1525 bis 1667 zweimal in bestimmter Weise erwähnt worden sein; ebenso soll dies in den Annalen des Mongolischen Reiches von dem venetianischen Arzte Manucci,[6] der 40 Jahre in Indien lebte, geschehen sein.

In unzweifelhafter Weise erwähnten Hieronymus Rubeus,[7] Leibarzt des Papstes Clemens VII., um das Jahr 1574 das butterartige Rosenöl und Porta[8] in seinen Schriften um das Jahr 1563 und nochmals im Jahre 1604.

In den Apothekertaxen der Stadt Worms vom Jahre 1582 und der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 ist unter den durch Destillation gewonnenen Ölen auch *Oleum rosarum verum* auf-

---

[1] In der Literatur fehlen darüber zutreffende Angaben; indessen liegt eine derartige Annahme schon deshalb nahe, weil das persische Rosenwasser im warmen Klima unbeschadet seiner Güte und Haltbarkeit den Versand bis in ferne Länder mit tropischem Klima, wie Indien, China und Ägypten vertrug.

[2] Siehe S. 26.

[3] Dozy, *le Calendrier de Cordoue de l'année* 961. Leyde 1873.

[4] Saladini Asculani *Compendium aromatariorum*. Venetii 1488. fol. 349.

[5] L. Langles, *Recherches sur la découverte de l'essence de roses*. Paris 1804.

[6] Manucci, *Histoire générale de l'Empire Monghol depuis sa formation jusqu'à présent*. Traduite par Catron. 2. Edit. p. 326—327.

[7] Hieronymi Rubei *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur*. Ravennae 1582. Sect. 2. Kap. 16, 102 und Kap. 5, p. 132.

[8] Portae *Magiae naturalis libri viginti. — De destillatione Libri*. Romae 1563. Liber XX. — *Omnium difficillime extractionis est rosarum oleum atque in minima quantitate, sed suavissimi odoris.*

geführt.[1]) Um dieselbe Zeit hat auch Angelus Sala[2]) die Destillation des Rosenöls beschrieben und es treffend als „*candiscente pinguidine, instar spermatis ceti*" bezeichnet. J. C. Schröder[3]) zählte das Öl in seiner im Jahre 1641 erschienenen Pharmakopöe unter die *Olea destillata usitatoria.*

Persien scheint indessen noch bis über das 17. Jahrhundert hinaus den Handel mit Rosenwasser und Rosenöl hauptsächlich versorgt zu haben.[4]) Von dort aus aber hat sich im Laufe des Jahrhunderts die Rosen-Kultur und Industrie bis Indien[5]), Arabien, Tunis, Algier und Marokko südwärts, und nach Kleinasien, der Türkei und Bulgarien nordwärts verbreitet.[6]) Auch auf der Insel Chios wurde zu Anfang des vorigen Jahrhunderts Rosenöl in beträchtlicher Menge gewonnen und kam über Smyrna in den Handel.[7])

Der Anfang der für die Folge bedeutenden und höchst ergiebigen Rosenkultur in Bulgarien scheint seit dem Beginne des 17. Jahrhunderts und nahezu mit der Gründung der in Ostrumelien am südlichen Abhange des Balkans gelegenen Stadt Kezanlyk

---

[1]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. Halle 1876. S. 37—41, 45, 47, 48, 49, 65.

[2]) Angelus Sala, *Opera medico-chymica, quae extant omnia.* Francofurti 1647. p. 63, 79.

[3]) J. C. Schröder, *Pharmacopoea medico-physica.* Ulm 1649. Lib. 2. Kap. 70, p. 241.

[4]) Chardin, *Voyages en Perse.* Amsterdam 1711. Tom. III, p. 178 u. 349. — Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasciculi quinque, quibus continentur variae relationes, observationes et descriptiones rerum Persicarum et ulterioris Asiae, multa attentione, in peregrinationibus per universum Orientem, collectae ab auctore.* Lemgoviae 1712. p. 373. — Olivier, *Voyage dans l'Empire Othoman* etc. Paris 1807. Tom. 5, p. 367.

[5]) Über die Gewinnung von Rosenöl in Indien haben im Jahre 1782 zwei damals in Calcutta lebende europäische Gelehrte Bericht erstattet, nämlich Polier in „*Asiatic Researches*" in *Transactions of the Society instituted in Bengal* etc. Calcutta 1788. Vol. 1, Paper 17, und Don Monro in *Transactions of the Society of Edinburgh.* Vol. 2. *Physical section* 2. Ein Referat über die von dem letzteren beschriebene Bereitungsweise befindet sich auch in Trommsdorffs Journ. der Pharm. 1 II. (1794), 195.

[6]) Forbes Watson, *Catalogue of the Indian Department.* Vienna Exhibition 1873 p. 94. — Douglas, Pharmaceutical Journal III. 8 (1878), 811. — H. von Schlagintweit in Buchners Neuem Repert. d. Pharm. 24 (1875), 129—143.

[7]) Olivier, *Voyage dans l'Empire Othoman* etc. Paris 1807. Tom. 5. p. 367.

zusammenzufallen.[1]) Indessen hat die die persische Rosendestillation beschränkende Rosenindustrie Bulgariens erst im 19. Jahrhundert die bisher behauptete Bedeutung gewonnen; ihr ist aber in neuester Zeit in Deutschland und Frankreich eine erfolgreiche Konkurrenz erstanden.

Rosenwasser und damit auch geringe Mengen Rosenöl sind in nordeuropäischen Ländern und besonders in Frankreich, Deutschland und England für volkstümlichen und arzneilichen Gebrauch und für die Parfümerie seit dem 14. Jahrhundert destilliert worden. Der Gewinn an dem erstarrenden Öle war indessen so gering, daß das Rosenöl früher aus dem Orient und neuerdings aus den Balkanländern bezogen wurde. Die französische Rosenkultur zum Zwecke der fabrikmäßigen Gewinnung von Rosenöl hat erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts begonnen und die deutsche um das Jahr 1883.[2])

Bei dem hohen Preise und der leichten Möglichkeit der Verfälschung des Rosenöles scheint diese schon im Ursprungslande der Rosenindustrie, in Persien, im Laufe des 17. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Engelbert Kämpfer[3]) aus Lemgo, der Persien während der Jahre 1682—1684 bereiste, erwähnte, daß den Rosenblüten bei der Destillation vielfach geraspeltes Sandelholz zur Verfeinerung des Destillates hinzugesetzt werde. Diese Beobachtung wurde im Jahre 1787 von Archibald Keir[4]) in Chatra im Ramgur bestätigt, während Polier[5]) in demselben Jahre in Kaschmir beobachtete, daß dort nicht Sandelholz, sondern ein wohlriechendes indisches Gras *(Andropogon)* zur Mitdestillation der Rosen verwendet wurde.

Die Benutzung von *Andropogon Schoenanthus* L. zum Verfälschen der Rosendestillate datiert somit, wenn man von der Verwendung hierzu im Altertum[6]) absieht, mindestens über ein Jahrhundert. An Stelle des Grases wird in neuerer Zeit das

---

[1]) Kanitz, Donau-Bulgarien. Leipzig 1877—1879. Bd. 2, S. 111.

[2]) Flückiger, Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 92.

[3]) Engelbert Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum fasciculi* etc. Lemgoviae 1712. p. 373.

[4]) Archibald Keir, „*Asiatic Researches*" in *Transactions of the Society instituted in Bengal, for inquiring into the history and antiquities, the arts, sciences and literature of Asia.* Calcutta 1788. Vol. 1, p. 309.

[5]) *Ibidem* Vol. 1, p. 332.

[6]) Seite 41.

daraus in Indien destillierte Palmarosaöl als weit bequemeres Verfälschungsmittel gebraucht.

Das im Orient schon frühzeitig als Parfüm verwendete Rosenöl wurde, in zierliche Fläschchen gefüllt, ein gesuchter Handelsartikel auf den Bazaren von Konstantinopel, Smyrna, der Levante und des gesamten Orients. Es fand bald in weit größerer Menge Absatz, als die Produktion zu liefern vermochte. Produzenten und Händler lernten daher schon früh die Kunst, der Nachfrage in genügender und gewinnbringender Weise zu begegnen; jene durch geschickte Verwertung von Palmarosaöl als Zusatz bei der Destillation der Rosen, diese durch eine weitere Verdünnung mit indifferenten Ölen und Walrat, um den Erstarrungspunkt inne zu halten.

Bittermandelöl.

Mandeln waren schon im Altertum bekannt und werden im alten Testamente mehrmals erwähnt,[1]) ebenso von ägyptischen und späteren griechischen und römischen Schriftstellern. Von diesen haben Theophrastus,[2]) Dioscorides,[3]) Scribonius Largus,[4]) Plinius,[5]) Palladius,[6]) Celsus,[7]) Alexander Trallianus,[8]) Platearius[9]) und andere, bittere Mandeln bestimmt von süßen unterschieden. Auch im Mittelalter waren beide Mandelarten in Gebrauch.

[1]) 1. Mose, Kap. 43, V. 11. — 4. Mose, Kap. 17, V. 8. — Pred. Salomo, Kap. 12, V. 5. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Leipzig 1831. Bd. 4, S. 263.

[2]) Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. 1, cap. 11, 18.

[3]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. Vol. 1, p. 155.

[4]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. 1887. p. 8.

[5]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 16, cap. 22. Lib. 33, cap. 75. — Editio Littré, Vol. 2, p. 127.

[6]) Palladii *De re rustica,* in Nisards *„Les agronomes latins“.* Paris 1877. p. 552.

[7]) Celsi *De medicina libri* VIII. Editio Védrènes *„Traité de médecine“* de A. C. Celse. Paris 1876. p. 274.

[8]) Alexandri Tralliani *Medici* libri XII. Editio Puschmann. Wien 1878. Bd. 2, S. 445.

[9]) Platearii *Liber de simplice medicina. „Circa instans“.* Editio Choulant.

Das Bittermandelöl ist zuerst im 15. Jahrhundert in den Schriften Saladins[1]) im Jahre 1488 und im 16. Jahrhundert in denen von Sancto Amando[2]) erwähnt worden; indessen scheinen die Destillate der bitteren Mandeln und Samen anderer *Prunoideae* im Mittelalter und zur Zeit des allgemeinen Gebrauches destillierter (gebrannter) Wässer geringe Berücksichtigung gefunden zu haben. Auch ist es ungewiß, ob die Giftigkeit des Bittermandelöls allgemein bekannt war. Sie scheint selbst von Scheele[3]) bei der Entdeckung der Cyanwasserstoffsäure im Jahre 1782 nicht recht erkannt worden zu sein. Ihm entging sogar die Ähnlichkeit des Geruches dieser Säure mit dem der Bittermandel- und Kirschlorbeer-Destillate.

Das Bittermandelöl hat erst im Laufe der achtziger Jahre des 18. Jahrhunderts wieder größere Berücksichtigung gefunden. Trotz früherer dahin deutender Beobachtungen[4]) wurde es, wie es scheint, zuerst im Jahre 1784 von Joh. Andr. Murray[5]) in Göttingen als erheblich giftig bezeichnet. Später geschah dies auch in den Schriften anderer Zeitgenossen.[6])

Der Cyanwasserstoffgehalt des Bittermandelöls wurde zuerst im Jahre 1785 von dem Apotheker Joh. Christ. Wilhelm Remler[7]) in Erfurt und im Jahre 1797 von Lucas[8]) in Arnstadt ver-

[1]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Im Index der Drogen.

[2]) *Expositio* Joannis de Sancto Amando *supra Antidotarium* Nicolai *incipit feliciter.* In der Ausgabe mit Mesues Werken. Veneti 1502. fol. 228, und *Additiones* fol. 85—87.

[3]) Carl W. Scheeles physische und chemische Werke. Übersetzt von Hermstaedt. Bd. 2, S. 331. — Flückiger, Arch. der Pharm. **224** (1886), 388. — Pharm. Rundschau (Neuyork) **4** (1886), 211.

[4]) Nach Angabe von A. Wynter Blyth in seinem Werke „*Poisons*", London 1895, soll die Giftigkeit der Pfirsich- und Mandelkerne schon den Ägyptern bekannt gewesen sein. — Mortimer in Philosophical Transactions (London) **37** (1731), 84 und 166. — Vater, *Dissertatio de laurocerasi indole venenata.* Wittenbergae 1737. — Langrish, *Expériences de médecine sur des animaux.* Paris 1750. — Fontane, *Traité sur le venin de la vipère, le laurier cerise* etc. Fiorenze 1781 und Philosophical Transactions. London. **70** (1781), I. 210.

[5]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum in praxeos adjumentum consideratus.* Göttingen 1784. Vol. 3. p. 215, 220 und 259.

[6]) Heyer, Crells chemische Annalen, Beiträge **1** (1793), 414, 415. — Gilberts Annalen der Physik. Neue Folge **23**, 220.

[7]) Crells chem. Annalen **1785**, II. 433. — Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker **8** (1787), 136.

[8]) *Ibidem* **18** (1797), 101.

mutet, indessen erst im Jahre 1803 von dem Apotheker Bohm[1]) in Berlin bestimmt erkannt und nachgewiesen. Von der Zeit an wurde Bittermandelöl und sein Blausäuregehalt Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, von denen die von Schaub,[2]) Schrader[3]) und Ittner[4]) zu weiteren Ergebnissen führten, bis Gay-Lussac,[5]) Robiquet und Vogel[6]), Boutron-Charlard[7]) und endlich Liebig und Wöhler[8]) und Winckler[9]) völlige Klarheit über die Entstehung und die Zusammensetzung des Bittermandelöls brachten.

Die Trennung der Cyanwasserstoffsäure von dem Benzaldehyd im Bittermandelöl gelang zuerst Vogel im Jahre 1822 durch Behandeln des Öles mit Barytwasser. Liebig und Wöhler[10]) führten dafür die noch jetzt übliche Methode des Ausschüttelns mit Eisenoxydulsulfat oder Eisenchlorid und Kalkmilch ein und stellten somit reinen Benzaldehyd dar. Bertagnini[11]) schlug dafür Natriumbisulfitlösung vor.

Die Ausscheidung der Benzoesäure aus Bittermandelöl beim Stehen an der Luft beobachtete Stange[12]) in Pegau im Jahre 1823.

Kirschlorbeeröl.

Der Kirsch-Lorbeerbaum *(Prunus Laurocerasus* L.*)* scheint im südlichen Europa erst im Anfang des 16. Jahrhunderts bekannt geworden zu sein. Das Destillat der Blätter kam während

---

[1]) Scherers Allgem. Journal der Chemie **10** (1803), 126. — Gilberts Annal. der Physik **13** (1803), 503.

[2]) Schaub, *Dissertatio medico-chymica sistens Laurocerasi qualitates medicas ac venenatas* etc. Marpurgi 1802.

[3]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **11** I. (1803), 259 u. 262.

[4]) Über das Vorkommen der Blausäure im Öle der bittern Mandeln. Schweiggers Journal für Chemie und Physik **24**, 395. — F. von Ittner, Beiträge zur Geschichte der Blausäure, mit Versuchen über ihre Verbindungen und Wirkungen auf den tierischen Organismus. Freiburg u. Constanz. 1809.

[5]) Poggendorffs Annalen der Physik Neue Folge **23** (1831), 1 u. 138. — Schweiggers Journal für Chemie und Physik **16** (1831), 1.

[6]) Journ. de Pharm. II. **8** (1822), 293. — Ann. de Chim. et Phys. **15** (1810), 29 und **21** (1822), 250. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **7** I. (1823), 217.

[7]) Ann. de Chim. et Phys. **44** (1837), 352. — Liebigs Annalen **25** (1838), 175.

[8]) Liebigs Annalen **22** (1837), 1.

[9]) Repert. f. d. Pharm. II. **17** (1839), 156. — Pharm. Centralbl. **1839**, 634.

[10]) Liebigs Annalen **3** (1832), 252.

[11]) *Ibidem* **85** (1853), 183.

[12]) Repert. f. d. Pharm. I. **14** (1823), 329, 361 u. **16** (1824), 80.

der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts in arzneilichen Gebrauch, und seine giftige Wirkung wurde mehrfach beobachtet.[1]) Das destillierte Öl scheint in Arzneibüchern erst um das Jahr 1780[2]) Aufnahme gefunden zu haben. Seinen Gehalt an Blausäure erkannten nahezu gleichzeitig zu Anfang des 19. Jahrhunderts Schaub[3]) und Schrader[4]) in Berlin.

Geranium- oder Pelargoniumöl.

Die in Süd-Afrika einheimischen, jetzt als Zierpflanzen bei uns allgemein verbreiteten Pelargonien sind im Jahre 1690 in Europa eingeführt[5]) worden. Ein ätherisches Öl[6]) wurde aus den wohlriechenden Blättern zuerst von Recluz[7]) in Lyon im Jahre 1819 durch Destillation mit Wasser erhalten. Der Anbau wohlriechender Pelargonien zur Ölgewinnung geschah aber erst 1847 durch Demarson in Paris. Seitdem hat sich ihre Kultur in Frankreich sehr verbreitet und ist später auch durch Chiris und Monk in Algier eingeführt worden.

In Spanien wurden die Pelargonien in der Umgegend von Valencia durch Robillard angepflanzt. Später ist ihr Anbau auch in der Provinz Almeria bewerkstelligt worden.

Zu diesen Produktionsländern hat sich gegen Ende der achtziger Jahre die Insel Réunion hinzugesellt. Wenig bedeutend sind die Anpflanzungen auf Korsika.

Rautenöl.

Die Raute wird schon in der Bibel[8]) erwähnt, und als Arzneipflanze bei Augenkrankheiten von Dioscorides,[9]) Plinius,

[1]) Philosoph. Transact. (London) 37 (1731—1732), 84. — Abr. Vater, *Dissertatio de Laurocerasi indole venenata.* Wittenbergae 1737. — Bergius, *Materia medica.* Stockholm 1778. S. 401.

[2]) J. A. Murray, *Apparatus medicaminum tam simplicium quam praeparatorum et compositorum* etc. Göttingen 1784. Vol. 3, p. 213.

[3]) D. Schaub, *Dissertatio medico-chymica, sistens Laurocerasi qualitates medicas ac venenatas* etc. Marpurgi 1802.

[4]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11, I (1803), 259 u. 262.

[5]) Piesse, *The Art of Perfumery.* IV. Edition, London 1879. p. 124.

[6]) Dieses Öl ist nicht zu verwechseln mit dem fälschlich als „Indisches Geraniumöl" bezeichneten Palmarosaöl von *Andropogon Schoenanthus* L.

[7]) Pharmaceutical Journal I. 11 (1852), 325.

[8]) Evangel. Lucae, Kap. 11, V. 42.

[9]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Lib. III. Kap. 45 u. 52. — Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 391.

Columella[1]) und Ovid[2]) genannt. Diese Benutzung hat die Pflanze, wie es scheint, auch im Mittelalter gefunden.[3])

Die erste Erwähnung des Rautenöles (möglicherweise aber des fetten) findet sich in Saladins Schriften.[4]) Conrad Gesner[5]) destillierte das Öl um die Mitte des 16. Jahrhunderts, und es ist in den Taxen der Städte Berlin vom Jahre 1574 und Frankfurt vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt.

Die Ausbeute der Raute an ätherischem Öl ermittelte zuerst Cartheuser[6]) im Anfang des 18. Jahrhunderts. Untersucht wurde es von Caspar Neumann,[7]) von G. S. P. Mähl[8]) in Rostock im Jahre 1811, von Will[9]) im Jahre 1840, Cahours[10]) im Jahre 1845, Gerhard[11]) im Jahre 1848, C. G. Williams[12]) im Jahre 1858, W. Hallwachs[13]) im Jahre 1859, C. Harbordt[14]) im Jahre 1862, Giesecke[15]) im Jahre 1870 und von E. v. Gorup-Besanez und F. Grimm[16]) im Jahre 1871.

Buccublätteröl.

Die aus dem südlichen Afrika stammenden Buccublätter scheinen seit langem von den Eingeborenen arzneilich gebraucht

---

[1]) Columellae, *De re rustica et de arboribus. Lib.* 12, 7.

[2]) Ovidii *Remedia amoris.*

[3]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. u. 13. Jahrhundert. Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien **42** (1863), 137 u. 142. (Haeser, Geschichte der Medizin 1875. Bd. 1, S. 663). — Miltons *Paradise Lost.* XI. L. 414:

„— then purg'd with Euphrasy and *Rue*
The visual nerve, for he had much to see."

[4]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Index.

[5]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher Schatz. 1555. Fol. 226.

[6]) Joh. Friedr. Cartheuser, *Fundamenta materiae medicae.* Francof. ad Viadr. 1738. Vol. 2, p. 129.

[7]) Casp. Neumanns Medic. Chemie. Ed. C. H. Kessel 1749. Vol. 2, S. 292.

[8]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **20** II. (1811), 29.

[9]) Liebigs Annalen **35** (1840), 235.

[10]) *Thèse présentée à la faculté des sciences le 15. janv.* 1845. Compt. rend. **26** (1848), 262.

[11]) Liebigs Annalen **67** (1848), 242.

[12]) Liebigs Annalen **107** (1858), 374.

[13]) Liebigs Annalen **113** (1860), 107.

[14]) Liebigs Annalen **123** (1862), 293.

[15]) Zeitschr. für Chemie **13** (1870), 428.

[16]) Liebigs Annalen **157** (1871), 275.

worden zu sein. Die Blätter kamen im Jahre 1820 von Kapstadt aus über London in den europäischen Handel[1]) und sind seit dem Ende der zwanziger Jahre in die meisten Pharmakopöen aufgenommen worden.

Das ätherische Buccublätteröl ist zuerst im Jahre 1827 von R. Brandes[2]) dargestellt worden.

Die Öle der Agrumenfrüchte.

Die zur Familie der *Rutaceae*, der Abteilung der *Aurantieae*, gehörende Gattung *Citrus* stammt aus dem mittleren Asien. Die Anzahl der Varietäten der unter dem Kollektivnamen „Agrumenfrüchte" bekannten Citrusfrüchte deutet auf eine sehr alte Kultur. Die Citrusbäume scheinen vom südlichen China, von Cochinchina und Indien[3]) her zuerst durch die Kriegszüge Alexanders des Großen den abendländischen Völkern bekannt geworden zu sein, und durch allmähliche Kultur über Persien und Medien westwärts Verbreitung gefunden zu haben.[4]) Später haben wohl die Römer und demnächst die Araber zur Verbreitung der Citrusbäume in den Küstenländern des Mittelmeeres bis Spanien und Marokko beigetragen, und es haben diese und ihre Früchte im Verlauf der Kreuzzüge auch bei den nördlich vom Mittelmeere wohnenden Völkern Verbreitung und Pflege gefunden. Diese hat sich dann auf alle Länder mit gemäßigtem und warmem Klima erstreckt, sodaß die Citrusbäume jetzt zu den verbreitetsten Kosmopoliten der Kulturpflanzen gehören.

Ob die Entstehung und Verbreitung der Citrusarten im Altertum begrenzt war, oder ob die besonderen Abarten sich je nach Bodenbeschaffenheit, Klima und Kulturweise allmählich ent-

---

[1]) R. Reece, Monthly Gazette of Health. London. Febr. 1821, p. 799.

[2]) Arch. der Pharm. 22 (1827), 229.

[3]) Bretschneider, *On the study and value of Chinese botanical works with notes on the history of plants and geographical botany from Chinese sources.* Foochow 1870. p. 11 u. 12. — E. Bonavia, *The cultivated Oranges and Lemons of India and Ceylon with researches into their origin and the derivation of their names* etc. London 1890.

[4]) Brandis, *Forest Flora of Northwestern and Central India.* 1874. p. 50. — Hehn, Die Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Übergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin. III. Aufl. 1877. — Alphonse de Candolle, *Origin of cultivated plants.* 1885. p. 176.

wickelt haben, ist aus der Literatur nicht ersichtlich. Die verschiedenen Namen der Agrumenfrüchte scheinen aus der Sanskritsprache in die Sprachen anderer und späterer Völker des Altertums übergegangen zu sein. So kannten die Griechen und Römer wohl Citronen, nicht aber Orangen, Bergamotten und Limetten.[1]) Sie nannten die Citrone *Malum persicum, Malum citratum* oder *citreum*. Die Annahme, daß der Geruch der Citronen, ähnlich wie der des Wacholders und der Ceder (κέδρος) der griechischen Waldungen, Ungeziefer fernhalte, hat schon bei den Griechen zur Übertragung dieses Namens auf den „persischen", auch „medischen" Apfel als *Malum cedreum, Malum citreum* und zu der Bezeichnung *Citrus (Citrus medica, Citrus persica)* Veranlassung gegeben.[2])

Während des 8. bis 10. Jahrhunderts verbreiteten die Araber die bittere Orange (*Citrus Bigaradia* Risso) und die Citrone (*Citrus Limonum* Risso) von Omân und Mesopotamien nach Syrien und Arabien. Die Kultur dieser Bäume erweiterte sich von dort aus, namentlich während der Jahrhunderte der Kreuzzüge, über die Mittelmeerländer bis Spanien und Marokko.[3]) Auf Sizilien war der Baum schon im Jahre 1002 angebaut.[4])

Die Schriften des 12. bis 14. Jahrhunderts bekunden vielfach die allmähliche Verbreitung und Wertschätzung der Agrumenfrüchte. Der im 12. Jahrhundert lebende arabische Geograph Edrisi[5]) beschrieb in seinen Reiseschilderungen von den afrika-

[1]) Scribonius Largus, *Compositiones medicamentorum*. Editio Helmreich. 1887. p. 65. — Oribasius, *Medicinalia collecta*. Lib. 1, Cap. 64. — Palladii *De re rustica*. In Nisards *„Les agronomes latins"*. Paris 1877. p. 585.

[2]) Theophrasti *Historia plantarum*. Editio Wimmer. Vol. 1, lib. 4. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. I. 166. — Virgilii *Georgica*. 2. 126:

„Media fert tristis succos tardumque saporem
Felicis mali: quo non praesentius ullum,
Pocula si quando saevae infecere novercae."

Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Uebergang aus Asien nach Griechenland und Italien. Berlin 1877. S. 359.

[3]) Ibn Baithar, Heil- und Nahrungsmittel. Uebersetzt von Sontheimer. 1842. Bd. 2, S. 452.

[4]) Risso et Poiteau, *Histoire et culture des Orangers*. Edition Du Breuil. Paris 1872. — Hehn, Kulturpflanzen und Haustiere in ihrem Uebergang aus Asien nach Griechenland und Italien. 1877. S. 380—394. — Götze, Beitrag zur Kenntnis der Orangengewächse. Hamburg 1874. S. 26—29.

[5]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par Amédée* Jaubert. 1836. Vol. 1, p. 162.

nischen Küstenländern des Mittelmeeres die Citrone, offenbar ohne dort andere Agrumenfrüchte angetroffen zu haben, während solche schon in Spanien kultiviert wurden.[1]) Jaques de Vitri,[2]) der um das Jahr 1225 Palästina bereiste, fand dort mehrere Arten vor.

Der süße Pomeranzenbaum *(Citrus Aurantium* Risso*)* wurde im Jahre 1336 als Zierbaum in Nizza kultiviert, und im Jahre 1340 waren süße Orangen[3]) *(Arancio)* in Venedig wohl bekannt.[4]) „*Arbores citronum*" wurden im Jahre 1369 in Genua und auf den ligurischen Küsten angepflanzt, und in einer im Jahre 1420 verfaßten Schrift werden als Ausfuhrartikel von Alexandrien auch Limonen genannt. Im Jahre 1486 waren Limonenbäume schon längs der Riviera[5]) und im Jahre 1494 auf den Azoren kultiviert,[6]) während die süßen Orangen um das Jahr 1546 von dem Portugiesen Juano de Castro (von 1545—1548 Vizekönig von Indien) von China aus nach Portugal gebracht und dort angepflanzt wurden.[7]) Obwohl schon früher vereinzelt in Oberitalien angebaut, scheinen die süßen Orangen alsdann erst von Portugal aus im südlichen Europa Verbreitung gefunden zu haben. Der Name „Portugallo" für Apfelsinen hat sich in Italien noch bis jetzt forterhalten. Um das Jahr 1516 erwähnte der portugiesische Reisende Barbosa[8]) die Limonen als von der Malabarküste und Ceylon kommende Früchte.

[1]) Ibn-al-Acram il Ishbilis in der zweiten Hälfte des 12. Jahrhunderts verfaßtes landwirtschaftliches Werk. In französischer Übersetzung „*Livre d'Agriculture*" herausgegeben von Clément Mullet. Paris 1864.

[2]) „*Limones, Citri et alia poma citrina . . . acidi seu pontici saporis quae poma orenges ab indigenis nuncupantur.*" Bongars, *Gesta Dei per Francos.* Hanoviae 1611. fol. 1099.

[3]) Für die Etymologie des Namens Orange siehe De Candolle, *Origin of the cultivated plants.* 1885. p. 184. — W. Roxburgh, *Flora Indica.* Vol. 2 (1839), p. 392.

[4]) Cecchetti, *Archivio Veneto.* Vol. 30 (1885), p. 63.

[5]) Gallesio, *Traité du Citrus.* Paris 1811. p. 89, 103 und 321.

[6]) Kunstmann, D. Hieronymus Münzers Bericht über die Entdeckung der Guinea. Abhandlungen der histor. Klasse der bayerischen Akademie. 1855. S. 362.

[7]) Le Comte, *Nouveaux mémoires sur l'état de la Chine.* 2. Edition. Paris 1679. Tom. 1, p. 173. — Ferrari *Hesperides seu de malorum aureorum cultura et usu.* Romae 1646. p. 425. — E. Bretschneider, *History of European botanical discoveries in China.* London 1898. Vol. 1, p. 6.

[8]) *Libro* di Odoardo Barbosa, in Ramusios *Delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554. fol. 347b. — Götze, Beitrag zur Kenntnis der Orangengewächse. Hamburg 1874. S. 24.

In Deutschland scheinen die Citrusarten erst im Laufe des 15. Jahrhunderts Eingang gefunden zu haben. Sie wurden nach Conrad Gesners[1]) Angabe um die Mitte des 16. Jahrhunderts als Zierpflanzen in Treibhäusern und Gärten kultiviert.

Der in neuester Zeit wieder als Heilmittel in Gebrauch gekommene Citronensaft wurde als solches schon von römischen Ärzten geschätzt, und Alexander Trallianus[2]) verordnete ihn um die Mitte des 6. Jahrhunderts. Durch das „*Antidotarium*“[3]) des arabischen Arztes Mesue wurde zuerst der Citronensirup als Heilmittel eingeführt, und die Vorschrift zu seiner Darstellung von Valerius Cordus[4]) im Jahre 1543 in sein *Dispensatorium Noricum* aufgenommen.

Das in dem Zellgewebe der äußeren Rinde der Fruchtschalen bei der Reifung reichlich abgesonderte ätherische Öl der Agrumenfrüchte quillt bei einer Verletzung der Ölzellen durch Reiben oder Pressen hervor und wird in dieser Weise auch gewonnen. Das Öl wurde mit der Einführung und Benutzung der Agrumenbäume wohl schon frühzeitig bekannt, ohne daß es irgend welche Verwendung fand.

Die ersten Angaben über destilliertes Citronen- und Pomeranzenöl stammen von Conrad Gesner[5]) aus dem Jahre 1555; dann folgen solche von Jaques Besson[6]) aus dem Jahre 1571, und von Porta[7]) aus dem Jahre 1589. Der letztere beschrieb die Bereitung des Citronen- und Orangenöles durch Destillation der zerriebenen frischen Fruchtschalen. Gaubius[8]) empfahl in den sechsziger Jahren des 18. Jahrhunderts die gleiche Gewinnungsweise.

---

[1]) Conrad Gesner, *De hortis Germaniae liber recens.* Argentorati 1561. Lib. III.

[2]) Alexandri Tralliani *medici libri XII graece et latine multo quam antea auctiores et integriores* etc. Basiliae 1556. — Editio Puschmann. Wien 1878.

[3]) Siehe Seite 26. — Gallesio, *Traité du Citrus.* Paris 1811. p. 122, 247, 248.

[4]) *Dispensatorium Noricum.* Editio 1548. pag. 179, 273.

[5]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher, teurer Schatz etc. Zürich 1555.

[6]) Besson, *L'art et moyen parfait de tirer huyles et eaux de tous medicaments simples et oléagineux.* Paris 1571.

[7]) Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Romae 1563. Edit. Napoli 1589. p. 188.

[8]) H. D. Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771. p. 31.

Die Methode der mechanischen Gewinnung der Agrumenöle durch Zerreißen der Ölzellen der Fruchtschalen mittels Reibeisen wurde im Anfang des 18. Jahrhunderts von Cl. Joh. Geoffroy[1]) beschrieben, wahrscheinlich aber schon früher betrieben.

Die Varietät *Citrus Bergamia* Risso scheint eine weit später entstandene Kulturart zu sein. Die ersten Nachrichten über Bergamottöl stammen aus dem Ende des 17. Jahrhunderts, und zwar einerseits aus einer Apothekeninventur der Stadt Gießen vom Jahre 1688,[2]) andrerseits aus einem im Jahre 1693 in Lyon erschienenen Buche „*Le parfumeur François, par le Sieur Barbe*". In diesem wird die Bergamottfrucht als eine Birne bezeichnet, aus deren Fruchtschale das wohlriechende Öl durch Zerreiben und Auspressen gewonnen wird. Auch wird darin angegeben, daß der Name Bergamott dem türkischen Worte *Beg-âr mû dî* „Fürst der Birnen" entstamme. Diese Angabe spricht dafür, daß die Bergamotte aus den östlichen Küstenländern des Mittelländischen Meeres herstammt. I. G. Volkamer, Arzt und Botaniker in Nürnberg, beschrieb in seinem im Jahre 1713 erschienenen Buche „*Hesperides Norimbergenses*" die „*Limon bergamotta*" als „*gloria limonum et fructus inter omnes nobilissimus*".[3]) Er erwähnt, daß die Italiener aus der Fruchtschale eine äußerst feine Essenz bereiten, daß aber der Name Bergamott keineswegs von der Stadt Bergamo in der Lombardei herrühre, daß dort überhaupt keine Agrumenarten kultiviert würden.

Auf einigen der westindischen Inseln sind Agrumen schon vor dem Anfang des vorigen Jahrhunderts angebaut worden, scheinen aber, abgesehen von der Insel Montserrat, entweder nicht recht gediehen zu sein, oder nicht genügend sorgfältige Pflege oder günstigen Boden gefunden zu haben. Beides ist ihnen nach ihrer Einführung in die südlichen Unions-Staaten seit ungefähr dem Jahre 1815 dort in reichem Maße zu Teil geworden. Sie haben die ergiebigste Kultur in Florida und Louisiana und seit dem Ende der vierziger Jahre auch im südlichen Kalifornien gefunden.

---

[1]) Mémoires de l'Académie des sciences de Paris. 1721, 159.

[2]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. Halle 1876, S. 72.

[3]) *Hesperides Norimbergenses,* 1713. Liber III, cap. 26, p. 156, b.

In den städtischen Apothekerwaren- und Spezereitaxen sind Citronen- und Orangenöl unter den destillierten Ölen zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 aufgeführt. Beide Öle waren in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1613 aufgenommen. Bergamottöl scheint, wie eben erwähnt, erst ungefähr um das Jahr 1690 in Gebrauch gekommen zu sein.

Im Jahre 1786 stellte Remmler[1]) in Erfurt Versuche über die Gewinnung von Harz aus Citronenöl an, und Liphard[2]) gab um dieselbe Zeit an, daß Citronenschalen mehr Öl geben, wenn man sie bis zum Beginne der Fäulnis stehen läßt.

Der Apotheker Heyer[3]) in Braunschweig erhielt im Jahre 1789 bei starker Abkühlung von Bergamottöl Kristalle, die er Bergamottcampher nannte.

Orangenblütenöl.

Das bittere Orangenblüten- oder Neroliöl war schon im 16. Jahrhundert bekannt, und seine Destillation ist zuerst von Porta[4]) beschrieben worden. Es scheint etwa ein Jahrhundert später, um das Jahr 1680, durch die Herzogin Flavio Orsini, Prinzessin von Neroli in der Nähe Roms, unter dem Namen Neroli-Essenz zum Modeparfüm geworden zu sein.[5]) Seines feinen Wohlgeruches halber hat das Öl seine Wertschätzung unvermindert behauptet, und auch das destillierte Orangenblütenwasser, *Aqua Naphae*,[6]) ist zur Aromatisierung von Speisen, Konfekt und Getränken, sowie für Toilettezwecke mehr und mehr in Gebrauch gekommen. Die Destillation des Orangenblütenöls

[1]) Göttlings Taschenbuch für Scheidekünstler 1786.

[2]) Crells Chemische Annalen 1787 II, 250.

[3]) *Ibidem* 1789 I, 320.

[4]) Jo. Batt. Portae, Neapolitanae *Magiae naturalis libri viginti* etc. Romae 1563. fol. 118.

[5]) Menagio, *Origini della lingua Italiana*. 1685. — *Dictionnaire de Trévoux*. Paris 1771. Vol. 6, p. 178.

[6]) Der Name *Naphé* oder *Naphore* stammt wahrscheinlich aus Languedoc. (Risso et Poiteau, *Histoire naturelle des Orangers*. Paris 1818. *Edition* Du Breuil 1872, S. 211.) — Orangenblütenwasser wurde in deutschen Apothekenlaboratorien schon um die Mitte des 17. Jahrhunderts destilliert. (Simonis Paulli *Quadripartitum botanicum de simplicium medicamentorum facultatibus* etc. Argentorati 1667. p. 385.)

wurde im Jahre 1806 von Benatius[1]) besprochen. Das Öl wurde im Jahre 1825 von Bonastre[2]) und 1828 von Boullay[3]) untersucht.

Myrrhenöl.

Die Geschichte der Myrrhe ist von der des Weihrauchs untrennbar. Beide entstammen denselben Ländern, haben vom frühen Altertum an in dem Religionskultus der ältesten Völker als vornehmste Spezerei und Räucherwerk gemeinsame Verwendung gefunden und im Spezereiverkehr eine hervorragende Bedeutung gehabt. Myrrhe und Weihrauch sind daher in den ältesten Schriften fast immer zusammen erwähnt; als ihr Herkunftsland galten das mythische Arabien und die Küstenländer am Südende des roten Meeres, in ägyptischen Urkunden „Punt" oder „Phun" genannt.[4]) Beide Harze sind bei der Erwähnung der vornehmsten Spezereien zum Gebrauch bei Rauchopfern, Balsamierungen und Salbungen[5]) in Sanskritschriften, in den Vedas, in der Bibel,[6])

[1]) Berl. Jahrbuch der Pharm. **1806**, 256.

[2]) Journ. de Pharm. II. 11 (1825), 529.

[3]) Journ. de Pharm. II. 14 (1828), 496. — Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 19 I. (1829), 226.

[4]) Agatharchides. In *Geographi Graeci minores.* — *„De mari Erythraeo"*. p. 87. — Arrianos, *Anabasis*, lib. VII, 20 u. 22. — Diodori *Bibliotheca historica.* Lib. 19, cap. 24. — Kosmas *Indopleustes, Topographia Christiana* in Mignes *Patrologiae cursus completus. Series Graeca.* 1860. Vol. 88, p. 374. — G. A. Haggenmacher, Ergänzungsheft zu Petermanns Geographischen Mitteilungen. 1876, 19. — I. M. Hildebrandt, im Sitzungsberichte der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin. 19. November 1878. S. 195. — K. Niebuhr, Beschreibung von Arabien. Kopenhagen 1772. S. 282 u. 286. — H. Brugsch-Bey, Geschichte Aegyptens unter den Pharaonen. 1877. S. 109, 110, 113, 281, 314. — Revoil, *Voyages au Cap des Aromates.* Paris 1880. S. 136, 184, 227, 255, 259, 276, 283.

[5]) Für das heilige Salböl der Hohenpriester im hebräischen Ritual war die „edelste Myrrhe" (2. Mose Kap. 30, V. 23) vorgeschrieben, welche von selber ausfließend (Hohelied Kap. 5, V. 5 u. 13), daher auch Tränen- oder fließende Myrrhe (Stakte) (2. Mose Kap. 30, V. 34) genannt wurde. Die Frauen der persischen Könige und die Gewänder der Könige wurden mit Myrrhe parfümiert (Buch Esther Kap. 2, V. 12. — Psalmen Kap. 45, V. 9. — Sprüche Salomonis Kap. 7, V. 17), und als köstlichste Spezerei wurden Myrrhe und Weihrauch von den Weisen aus dem Morgenlande dem neugeborenen Könige der Israeliten dargebracht (Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11). — Römische Soldaten labten Christum auf Golgatha mit Wein und Myrrhen (Evang. Marci Kap. 15, V. 23) und Nicodemus brachte Myrrhe zum Einbalsamieren seines Leichnams (Evang. Johannis Kap. 19, V. 39.)

[6]) 2. Mose Kap. 30, V. 23; Kap. 37, V. 25. — Psalmen Kap. 45, V. 9. — Sprüche Salomonis 5, Kap. 7, V. 17. — Hohelied Salomonis 5 Kap. 1, V. 13;

im Koran, im Papyrus Ebers und in den Werken griechischer, römischer und arabischer Schriftsteller viel genannt und oftmals miteinander verwechselt worden.[1]) Nach dem Verschwinden der alten Opferbräuche verringerte sich auch die Verwendung beider Harze. Nur die römisch- und die griechisch-katholische Kirche behielten ihren Gebrauch, namentlich den des Weihrauchs, selbst bei den Gottesgerichten der Inquisition, bei.[2])

Mit dem Aufhören der Benutzung als Räucherungsmittel im Altertum beschränkte sich die Verwendung der Myrrhe fortan mehr auf das Gebiet der Arzneikunde, der Parfümerie und der Kosmetik, und gewann damit in den Destillier- und Arzneibüchern des Mittelalters erhebliche Bedeutung.

Das destillierte Myrrhenöl war Walter Ryff,[3]) Valerius Cordus[4]) und Conrad Gesner[5]) wohl bekannt. In den Arznei- und Spezereitaxen ist es zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587, und unter den Arzneibüchern im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen worden.

Kap. 3, V. 6; Kap. 4, V. 14 und Kap. 5, V. 5 u. 13. — Evang. Marci Kap. 15, V. 23. — Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11. — Evang. Johannis Kap. 19, V. 39.

[1]) Angaben über die Herkunft und Geschichte der Myrrhe und des Weihrauchs befinden sich unter anderm noch in folgenden Schriften: *Papyrus* Ebers der Leipziger Universitätsbibliothek und der königl. Bibliothek zu Berlin. — Herodoti *Historiarum* libri IX. Lib. III. 107. — Theophrasti *Historia plantarum* Lib. IX, Cap. 4. — Plutarchi *Moralia Isis et Osiris.* V. 383. — Diodori *Bibliotheca historica* Lib. V, Cap. 41 und Lib. XIX, Cap. 94. — Luciani *Opera, Drapetui* p. 1. — Athenaei *Dipnosophistarum* libri XV, p. 101 und 464. — Apulei *Metamorphoseon* Lib. 8 und Lib. 10. — Dioscoridis *De materia medica libri V.* Lib. 1, cap. 24, 78 und 81. Ed. Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 78. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, 15, 16, 30—35 u. Lib. XIV, 15. — Dümichen, Geschichte des alten Aegyptens. In Onckens Allgemeiner Weltgeschichte. Grabpal. d. Petam. Bd. 2. S. 12—34. — *Periplus maris Erythraei.* Lib. IX, cap. 4. — Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. Vol. 2, p. 316 u. 698. — Chishull, *Antiquitates Asiaticae.* London 1728, p. 71. D. Hanbury, *Science Papers* 1876, p. 378—382. — Vgl. auch Sigismund, Die Aromata. Leipzig 1884. S. 6—13.

[2]) Runge, Adjurationen, Exorcismen, Benedictionen bei Gottesgerichten. In Mitteilungen der antiquarischen Gesellschaft in Zürich. Bd. 12 (1859(H. 5, S. 187.

[3]) H. Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. fol. 275b.

[4]) Valerii Cordi *De artificiosis extractionibus. De destillatione oleorum.* Tiguri 1540, p. 216.

[5]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555, p. 237.

Beobachtungen über die Gewinnungsweise und Ausbeute von Myrrhenöl wurden im Laufe des 18. Jahrhunderts von Fr. Hoffmann,[1] Caspar Neumann,[2] J. R. Spielmann,[3] Thielebein[4] und später von Braconnot,[5] Pelletier[6] und Rudolf Brandes[7] gemacht.

Weihrauchöl.

Wie die geographische Herkunft die gleiche ist, so fällt auch die Geschichte des Weihrauchs mit der der Myrrhe nahezu zusammen, nur scheint der Weihrauch als Kaugewürz und als Räuchermittel noch frühzeitiger als Myrrhe gebraucht worden zu sein. Das Alter dieses Gebrauches deuten außer den schon bei der Myrrhe erwähnten Literaturquellen[8] auch neuere geschichtliche Forschungen an.[9] Die allgemeinste und größte Verwendung hat der Weihrauch im Religionskultus der meisten Völker des Altertums gefunden, und ist auch in den Ritus der römisch- und der griechisch-katholischen Kirche übergegangen. In besonders hohem Ansehen standen Räucherungen mit Weihrauch entweder für sich[10] oder gemeinsam mit Myrrhe[11] und anderen Spezereien im Tempeldienste der Hebräer. Diese Waren wurden ihnen durch

---

[1]) Frederici Hoffmannii *Observationes physico-chemicarum selectiores.* Halae 1722. Vol. 1, p. 20.

[2]) Caspar Neumann, Medizinische Chemie. Edit. Kessel. 1749—1755. Bd. 2, S. 375.

[3]) J. R. Spielmann, *Institutiones chemiae praelectionibus academicis accommodatae.* Argentorat. 1763. p. 221.

[4]) Crells Neueste Entdeckungen in der Chemie **2** (1781), 118.

[5]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **18** I. (1809), 149.

[6]) Untersuchungen der Gummiharze. Annales de chimie **68** (1808), 18 und **80** (1811). — Bull. de Pharm. **4** (1812), 54. Schweiggers Journal für Chemie und Physik **5** (1812), 245.

[7]) Buchholz Taschenbuch für Scheidekünstler u. Apotheker. **1819**, 125.

[8]) Siehe S. 163 u. 164.

[9]) Cruttendon, in Transactions of the Bombay Geographical Society. Vol. 7 (1846), p. 121. — Chishull, *Antiquitates Asiaticae.* London 1728. p. 65—72. — Harris, *The Highlands of Abyssinia. Description of the Frankincense tree in Guardafui.* London 1844.

[10]) 2. Mose Kap. 30, V. 34. — 3. Mose Kap. 2, V. 1, 2, 15, 16; Kap. 5, V. 11; Kap. 6, V. 15. — 1. Chronica Kap. 10, V. 29. — Hohe Lied Salomonis Kap. 4, V. 14. — Jesaias Kap. 43, V. 23; Kap. 60, V. 6. — Jeremias Kap. 6, V. 20. — Evang. Matthäi Kap. 2, V. 11.

[11]) Siehe S. 163 Note 6 und S. 164 Note 1.

die Phönizier zugeführt.[1]) Auch fand um jene Zeit der Austausch des Weihrauchs auf Karawanenwegen nach Persien und Babylonien statt,[2]) wie überhaupt der Handel mit Weihrauch und Myrrhe auf den Verkehr der Küstenländer des Roten Meeres einen erheblichen Einfluß hatte.

Herodot,[3]) Plutarch,[4]) Theophrast[5]) und Athenaeos,[6]) später Strabon,[7]) Dioscorides[8]) und Plinius,[9]) sowie Arrian[10]) bekunden unter anderm in ihren Schriften die Bedeutung des Weihrauchs.[11])

Das destillierte Weihrauchöl war schon zur Zeit des Valerius Cordus bekannt, fand aber in der Literatur selten Berücksichtigung. In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts ist Weihrauch nur als einer der vielen Bestandteile bei der Destillation der zusammengesetzten Balsame erwähnt worden, unter anderm auch von Gesner.[12]) Weihrauchöl findet sich als *Oleum thuris* zuerst in den Apothekertaxen der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587; ferner im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589.

Die älteren Untersuchungen des Weihrauchs über den Gehalt an ätherischem Öl, sowie über die Eigenschaften des Öles wurden meistens gemeinsam mit den gleichen Untersuchungen des Myrrhenöls gemacht und auf die bedeutenderen ist auf S. 164 und 165 verwiesen worden.

---

[1]) S. 7. — Movers, Das phönicische Altertum. 1856. Bd. 3, S. 99 u. 299.

[2]) Sprenger, Die alte Geographie Arabiens. Bern 1875. S. 212, 218, 219, 230, 264, 282, 284, 299, 308.

[3]) Herodoti *Historiarum* libri IX. Editio Rawlinson 1858. Vol. 2, p. 488.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 50.

[5]) Theophrasti *Eresii Opera quae supersunt omnia. Historia plantarum* Liber IV, cap. 4 und Liber IX, cap. 4. — Editio Wimmer Vol. 1, p. 66 u. 143.

[6]) Athenaei *Dipnosophistarum libri* XV. p. 253, 289 u. 309.

[7]) Strabonis *Geographica.* Lib. 16, cap. 4. — Meyer, Botanische Erläuterungen zu Strabo. Königsberg 1852. S. 137—139. — Meyers Geschichte der Botanik. Königsberg 1855. Bd. 2, S. 88.

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. Vol. 1, p. 24.

[9]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, p. 41. Editio Littré. S. 489.

[10]) *Periplus maris Erythraei.* In Caroli Mülleri *Geographi Graeci minores.* Paris 1855. Vol. 1. S. 264—265.

[11]) Hebräisch *Lebonah*, lateinisch *Thus* (von θύειν, opfern).

[12]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 163.

Spezielle Beobachtungen über die Bestandteile des Weihrauchs und über das Öl haben Joh. E. Baer[1]) im Jahre 1787 und Johnston[2]) im Jahre 1839 veröffentlicht. Die erste Untersuchung des Öles machte Stenhouse[3]) im Jahre 1840.

Elemiöl.

Die aus der Zeit der Römer herrührenden Angaben über Elemi beruhen wesentlich auf Vermutungen.[4]) In Europa scheint Elemi im Laufe des 15. Jahrhunderts bekannt geworden[5]) und für äußere Heilmittel in Gebrauch gekommen zu sein,[6]) indessen in so vereinzelter Weise, daß zur Zeit des Valerius Cordus über das „*Resina elemnia*" wenig bekannt war.[7]) Eine regelmäßige Zufuhr von philippinischem Elemi nach Europa scheint erst ungefähr seit dem Jahre 1820 stattgefunden zu haben.[8])

Das destillierte Elemiöl wurde zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 erwähnt und in die *Pharmacopoea Augustana* des Jahres 1613 aufgenommen, ebenso in die Frankfurter Pharmakopöe des Jahres 1649.[9])

Die erste Bestimmung der bei der Destillation erhaltenen Ausbeute an ätherischem Öle machte Caspar Neumann[10]) um das Jahr 1730; später haben Manjeau[11]) und Bonastre[12]) diese Untersuchung wiederholt.

---

[1]) *Dissertatio.* Erlangae 1787.

[2]) Philosoph. Transact. London 1839, 301.

[3]) Liebigs Annalen 35 (1840), 306.

[4]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. S. 88. — Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* p. 147.

[5]) Monardes, *Historia medicinal de las cosas que se traen de nuestras Indias occidentales qui sirven en medicina.* Sevilla 1574. — Editio Clusii 1593, p. 315. — W. Piso, *Historia naturalis et medica occidentalis* 1658, p. 122. — Ray, *Historia plantarum* 1704. Vol. 3. *Appendix* p. 60 u. 67. — B. Pomet, *Histoire des drogues.* Paris 1694. p. 261.

[6]) Winkelmann, Urkundenbuch der Universität Heidelberg 1886. I. 125. 32. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876. S. 26. — Flückiger, Die Frankfurter Liste 1872. S. 16.

[7]) Valerii Cordii *Historia stirpium.* Lib. 4. Cap. 97, p. 208.

[8]) Arch. der Pharm. 17 (1826), 72.

[9]) Schröder, *Pharmacopoea medico-physica.* Ulm 1649. p. 194.

[10]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. Vol. 2, S. 403—405.

[11]) Journ. de Pharm. 10 (1824), 199.

[12]) Journ. de Pharm. 9 (1823), 45—49. Trommsdorffs Neues Journal d. Pharm. 7 I. (1823), 368.

Linaloeöl.

Seit dem 18. Jahrhundert sind wohlriechende Hölzer aus Mexiko und Französisch Guyana unter dem Namen Aloeholz in den Handel gelangt, weil man sie anfangs für identisch mit dem früher bekannten Aloeholz[1]) hielt. Mexikanisches Linaloeöl

[1]) Der Name Aloeholz oder Adlerholz scheint im Altertum ein Kollektivname für wohlriechende Hölzer verschiedener Herkunft (vgl. J. Möller, Lignum Aloës und Linaloeholz. II. Mitteil., Pharm. Post 1898) gewesen zu zu sein, hauptsächlich aber dem harzreichen Holze von *Aquilaria Agallocha* Roxb. (Familie der *Thymelaeaceae*) gegolten zu haben. Es gehörte mit dem Sandelholz zu den schon im Altertum gebrauchten Spezereien. Bei den Indern hieß es „*Ahalia*" oder „*Ahaloth*", bei den Griechen ἀλόης auch ἀγάλλοχον. Die Araber nannten es *al-oed* „das Holz" oder *agaluchin*. Diese Bezeichnung gab Veranlassung zu der portugiesischen: *pao de aquila*, diese wieder zu der lateinischen *lignum aquilae*; (Boorsma, Ueber Aloeholz und andere Riechhölzer. Bull. du Départ. de l'Agriculture aux Indes Néerland aises. Nr. VII. [Pharmacologie III] Buitenzorg 1907, S. 1. Anm. 4.) — Sprüche Salomonis Kap. 7, V. 17. In Luthers (Psalm 45, V. 9. Hohe Lied Salomonis Kap. 4. V. 14. — Evang. Johannis Kap. 19, V. 39 etc.) und den englischen Bibelübersetzungen ist es mit Aloeholz übersetzt worden. Sein Wert ist im Altertum sehr hoch gewesen, sodaß es zu den kostbarsten Geschenken gehörte. Aus ägyptischen Urkunden, welche 17 Jahrhunderte vor der christlichen Zeitrechnung datieren, ergibt sich, daß Aloeholz, Sandelholz und Cassiarinde auch bei den alten Ägyptern in hoher Wertschätzung standen und auf dem Seewege über das Rote Meer bezogen wurden. (Lieblein, Handel und Schiffahrt auf dem Roten Meere in alten Zeiten. Christiania 1886. S. 31). Erst zur Zeit der Kreuzzüge scheint Aloeholz in den Mittelmeerhandel gelangt zu sein. Während der Herrschaft der oströmischen und später der griechischen Kaiser in Konstantinopel und zur Blütezeit des Levantehandels gehörte es zu den gangbaren Spezereien des Orients. (W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 181, 191, 256, 418, 423; Bd. 2, S. 9, 153, 559.) Marco Polo fand das Holz um das Jahr 1290 als einen der vornehmsten Wohlgerüche in China und Indien. (*Le livre de Marco* Polo. Edition Pauthier. Paris 1865. p. 532.) Ein seit dem 16. Jahrhundert unter dem malayischen Namen *Kalambak* von Cochinchina und Siam in den Handel gebrachtes Aloeholz stammt von dem der Familie der Leguminosen angehörenden Baume *Aloexylon Agallochum* D. C. Dessen Holz hat mit dem der *Aquilaria Agallocha* Roxb. Ähnlichkeit und war lange Zeit als *Lignum aloes* oder *Lignum Agalli veri* für Parfümerie und arzneiliche Zwecke in Gebrauch. Echtes Aloeholz ist nach Möller geruchlos, enthält also kein ätherisches Öl. Ein unter den destillierten Ölen einer Spezereitaxe der Stadt Ulm vom Jahre 1596 genanntes *Oleum ligni aloes* (Reichard, Beiträge zur Geschichte der Apotheken. Ulm 1825. S. 208) muß daher aus einem anderen Holze destilliert worden sein.

Als echtes Aloeholz ist auch dasjenige von Gonystylus Miquelianus T. et B. anzusehen. (Fam. der Thymelaceen.) In europäischen Ländern ist Aloeholz nicht mehr in Gebrauch, es findet jedoch in Britisch-Indien, in China und im niederländischen Archipel auch heute noch ausgedehnte Verwendung. (Boorsma loc. cit. S. 2.)

wurde zuerst im Jahre 1866 von Mexiko nach Frankreich eingeführt. Guayana-Linaloeholz kam in den siebziger Jahren zum ersten Male nach Marseille, wo es auf Öl verarbeitet wurde. Das Öl wird in Cayenne selbst erst seit 1893 destilliert.

Cascarillöl.

Die Cascarillrinde scheint in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts von den Bahamainseln, wo die Stammpflanze *Croton Eluteria* Bennett einheimisch ist, nach Europa gebracht zu sein.[1]) Die Rinde wurde von den Ureinwohnern der genannten Inseln zu Räucherungen und als Zusatzmittel zu Tabak gebraucht. Gegen Ende desselben Jahrhunderts wurde die Rinde in Deutschland medizinisch verwendet. In der Taxe der Apotheken von Minden von 1691 wird sie als *Cortex Chinae de China nova* und in der Taxe von Gotha aus dem Jahre 1694 als *Cortex Chinae novae seu Schacorillae* aufgeführt.[2])

Cascarillöl ist zuerst in der *Taxa universalis*, Nürnberg 1747, unter der Bezeichnung *Oleum Schaquerillae* genannt.[3]) Angaben über Ausbeute an ätherischem Öl und dessen spezifisches Gewicht machte Trommsdorff[4]) i. J. 1833.

Mastixöl.

Mastix gehört zu den schon im Altertum besonders zu Räucherungen, Einbalsamierungen und zur Geschmacksverbesserung des Weines gebrauchten Gewürzen und ist mit diesen vielfach gemeinsam in der Literatur erwähnt worden.[5]) Auch im Mittelalter zählte der Mastix von Chios, Cypern[6]) und Samos[7])

---

[1]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia* II. Ed. p. 561.

[2]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. S. 612.

[3]) G. Fendler, Inaug. Dissertat. Rostock 1900. S. 2.

[4]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 26. II (1833), 136.

[5]) Hesekiel Kap. 27, V. 17. — Herodoti *Historiarum* libri. Lib. IV, 177. — Theophrasti *Historia plantarum*, Lib. IX, Cap. 1 und 4. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, Cap. 36. Editio Littré Vol. 1, p. 487. — Plutarchii *Moralia, Isis et Osiris.* Editio Parthey. 1850. p. 143 und 276. — Avicennae *Libri in re medica omnes.* Venetiis. 1546. Lib. 11, Kap. 462. — Palladii *De re rustica.* Editio Nisard. 1877. S. 626.

[6]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 617.

[7]) *Geographie d'Edrisi, traduite par Amédée Jaubert* 1836. Tom. 2, p. 27. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 299.

zu den geschätzten Spezereien, er wurde als Kaumittel und zur Bereitung zusammengesetzter Balsame vielfach gebraucht und ist daher in arabischen und in späteren Arznei- und Destillierbüchern, meistens unter dem Namen *Granomastice*[1]), zuweilen auch gemeinsam oder in Verwechslung mit Weihrauch als *Thus* berücksichtigt worden.

Destilliertes Mastixöl und zwar wahrscheinlich durch trockene Destillation gewonnenes findet sich zuerst um die Mitte des 15. Jahrhunderts erwähnt.[2]) Solches empyreumatisches Mastixöl ist auch in der Inventur der Ratsapotheke zu Braunschweig vom Jahre 1518 verzeichnet.[3]) Ryff[4]) und Gesner[5]) destillierten Mastix mit Wein. In Apothekertaxen ist Mastixöl zuerst in der von Berlin vom Jahre 1574, in Arzneibüchern in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden. Später kam das Öl nahezu ganz außer Gebrauch. Neuerdings wird es in der Türkei zur Herstellung eines Likörs verwendet.

Gurjunbalsamöl.

In Indien war Gurjunbalsam schon seit langer Zeit in Gebrauch. In Europa wurde die Aufmerksamkeit auf den Gurjunbalsam im Jahre 1811 durch Franklin[6]) und im Jahre 1813 durch Wm. Ainslie[7]) gelenkt, indessen wurde seine Herkunft und Gewinnungsweise erst um das Jahr 1827 durch Wm. Roxburgh[8]) genau beschrieben. Die dem Copaivabalsam ähnliche Wirkung des Gurjunbalsams war in Indien schon seit dem Jahre 1812

---

[1]) Guérard, *Polyptique de l'abbé* Irminon. Paris 1844. Tom. 2, p. 336. — Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert. Im Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. zu Wien. 42 (1863), 110—162. (Haeser, Geschichte der Medizin 1875. Bd. 3, S. 663).

[2]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Venetii 1488. Index.

[3]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 119.

[4]) Gualtherius Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. Fol. 181.

[5]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 237.

[6]) Franklin, *Tracts on the dominions of Ava.* London 1811. p. 26.

[7]) Wm. Ainslie, *Materia medica of Hindoostan.* Madras 1813. p. 186.

[8]) Roxburgh, *Plants of the coast of Coromandel.* 1828. Vol. 3, p. 10 und tab. 113.

durch den Arzt O'Shaughnessy[1]) bekannt geworden. Auch gewann der Balsam in Indien einen bedeutenden Ruf als Mittel gegen Lepra (Aussatz) und später in England in der Dermatologie.[2])

Ladanumöl.

Das schon im Altertum[3]) als Räucher- und Einbalsamierungsmittel gebrauchte Ladanumharz ist ein Exsudat der in Kleinasien, auf Kreta, Cypern und einigen anderen Inseln an der Küste Kleinasiens einheimischen Sträucher *Cistus creticus* L., *Cistus ladaniferus* L. (Familie der *Cistaceae*) und anderer. Es war bis zum Anfange des vorigen Jahrhunderts eine ihres Wohlgeruches halber geschätzte, offizinelle Droge und ist neben den seit alters bekannten Spezereien Storax, Myrrhe und Weihrauch in der Literatur oft erwähnt[4]) und mehrfach, besonders in den Bibelübersetzungen mit Galbanum verwechselt worden,[5]) ist aber neuerdings nahezu außer Gebrauch gekommen.

Das anfangs mit Wein oder Weingeist *(aqua vitae)* destillierte Ladanumöl war schon Walter Ryff,[6]) Conrad Gesner,[7]) Hieronymus Rubeus[8]) und Porta[9]) bekannt. Es wurde in Arzneibüchern zuerst in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1613 aufgenommen.

---

[1]) *Bengal Dispensatory*, Calcutta. 1842. p. 22.

[2]) Pharmaceutical Journal III. 5 (1875), 729.

[3]) Herodoti *Historiarum libri novem.* Lib. III, 107, 112.

[4]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII, cap. 37 und 44. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Lib. I, cap. 23. Edit. Kühn-Sprengel 1829. S. 120. — Doüet d'Arcq, *Comptes de* l'Argenterie *des rois de France.* 1851. p. 19. — Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 614. — Schrader, Monatsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften 1881, 413. — Thiselton Dyer, Pharmaceutical Journal III. 15 (1884), 301 und 16 (1885), 386 und 779.

[5]) W. Smith, *Dictionary of the Bible.* London. Vol. 2 (1863), p. 450. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Bd. 4 (1830), S. 156.

[6]) Gualtheri Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. fol. 179.

[7]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 237.

[8]) Hieronymi Rubei Ravennatis *De destillatione liber, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Basiliae 1581. Cap. 5, fol. 146.

[9]) Portae *Magiae naturalis libri viginti.* 1564. p. 387.

Weißzimtöl.

Die Weißzimtrinde von *Canella alba* Murray wurde anfangs, als sie mit anderen Drogen aus der neuen Welt nach Europa gebracht wurde, für eine Zimtrindenart gehalten, später aber mit anderen arzneilich gebrauchten Rinden verwechselt, so besonders mit der Wintersrinde von *Drimys Winteri* Forst. Clusius[1]) in Leyden beschrieb die Canellarinde im Jahre 1605, Dale[2]) erwähnte im Jahre 1690 ihre Verwechselung mit der Wintersrinde, und Pomet[3]) verwechselte im Jahre 1694 die Canellarinde mit der von *Cinnamodendron corticosum* Miers[4]) von St. Thomas, die später mehrmals für Wintersrinde gehalten worden ist, so noch auf der Pariser Ausstellung im Jahre 1855.

Das ätherische Öl der Canellarinde wurde wahrscheinlich zuerst im Jahre 1707 von Sloane in England und dann im Jahre 1820 von Henry[5]) destilliert, scheint indessen keine Anwendung gefunden zu haben. Es wurde von Meyer und von Reiche[6]) im Jahre 1843, später von Bruun[7]) und von Williams[8]) untersucht.

Nelkenöl.

Die Nelken gehören mit dem Zimt, der Muskatnuß und dem Pfeffer zu den am längsten bekannten Gewürzen und sind als solche in der chinesischen, der indischen und der Sanskrit-Literatur erwähnt worden,[9]) sonderbarerweise aber nicht in der ägyp-

[1]) Caroli Clusii *Exoticorum libri decem.* Antverpiae 1605. p. 78.

[2]) Dale, *Pharmacologia seu manuductio ad Materiam medicam.* London 1693. p. 432.

[3]) Pierre Pomet, *Histoire générale des Drogues.* Paris 1694. Tom. 1, p. 130.

[4]) *Annals and Magazine of Natural History,* May 1858. — Miers, *Contributions to Botany.* Vol. 1, p. 121. — Grisebach, *Flora of the British West Indian Islands.* Vol. 1, p. 109.

[5]) Trommsdorffs Taschenbuch f. Chemiker und Pharmazeuten **24** (1821), 101. — Berlin. Jahrbuch d. Pharm. **24** (1821), I. 166.

[6]) Liebigs Annalen **47** (1843), 224.

[7]) Proceed. Wisc. Pharm. Assoc. **1893**, 36.

[8]) Pharm. Rundschau (Neuyork) **12** (1894), 183.

[9]) Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1, S. 90 und 99; Bd. 2, S. 593. — Schumann, Beiträge zur Kenntnis der Etymologie und Geschichte der Gewürznelke. Jahrbuch des botanischen Gartens und Museums in Berlin. Bd. 3 (1881—1884), S. 119—140.

tischen und hebräischen. In der europäischen Literatur scheinen sie zuerst in der römischen genannt worden zu sein.[1])

Unter den Geschenken, die der römische Kaiser Constantin um das Jahr 315 an den Bischof Silvester sandte, befanden sich unter anderen Gewürzen auch „*Cariophylae*"[2]) und in der um das Jahr 545 verfaßten *Christiana topographia* des Kosmas Indiopleustes werden Nelken als aus China und Ceylon kommende Ware aufgeführt.[3])

Der um dieselbe Zeit lebende römische Arzt Alexander Trallianus[4]) benutzte die damals in Rom vielgebrauchten Nelken auch als Arzneimittel und der ein Jahrhundert später lebende griechische Arzt Paulus Aeginatas beschrieb sie als Gewürz und Arzneimittel.[5]) Dies ist im weiteren aus der Literatur des 8., 9. und 10. Jahrhunderts ersichtlich,[6]) nur bestand im Abendlande für lange Zeit Unsicherheit über ihre Abstammung. Die Molukken und deren Produkte wurden erst besser bekannt nach der Eröffnung des direkten Seeweges durch die Portugiesen zu Ende des 15. Jahrhunderts und besonders durch die Reiseberichte von Ludowicio de Barthema von Bologna[7]) und dem Gefährten Magellans, Pigafetta,[8]) welche beide die Nelkenbäume und die Einsammlung des Gewürzes, jener im Jahre 1504, dieser im Jahre 1521, aus eigner Anschauung schilderten.

---

[1]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Liber XII, cap. 15. „*Est etiam nunc in India piperis grani simile quod vocatur garyophyllon, grandius fragiliusque. Tradunt in Indico luco id gigni. Advehitur odoris gratia.*"

[2]) *Liber pontificalis, seu de gestis Romanorum Pontificum.* Romae 1724. Vol. 1, p. 94. — Editio Duchesne. Paris 1886. Vol. 1, p. 177.

[3]) *Christiana topographia.* Editio Migne, *Patrologiae cursus completus. Series Graeca* 1850. Bd. 88, S. 446.

[4]) Alexandri Tralliani *Opera.* Editio Puschmann. Bd. 1, S. 430 und 613; Bd. 2, S. 290 u. 545.

[5]) „*Caryophyllum quasi dicas nucifolium, . . . ex India veluti flores cujusdam arboris festucacei et nigri sunt . . . odorati acres.*" Pauli Aeginati *Opera, a* Joanne Guintero Andernaco *conversa.* Lib. VII: *De re medica,* Kap. 3, p. 299b. — *Compendii medici septem.* Editio Paris 1532.

[6]) Benedictus Crispus, *Poematicum medicum.* Editio Migne, *Patrologiae cursus.* 1850. Vol. 89. — Pardessus, *Diplomata, Chartae* etc. Paris 1849. Vol. 2, p. 309. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels. 1879. Bd. 1, S. 99. — *Recueil des historiens des croisades.* Lois 1843. S. 173.

[7]) W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 2, S. 296.

[8]) Ramusio, *Raccolta delle navigationi et viaggi.* Venetia 1554. fol. 404b. *Edit. Hakluyt Society,* London 1874. p. 134.

Vom Beginn des 16. bis zu dem des 17. Jahrhunderts lag der Nelkenhandel nahezu gänzlich in den Händen der Portugiesen. Nach deren Vertreibung durch die Holländer im Jahre 1605 versuchten diese denselben für sich zum Monopol zu machen. Zu diesem Zwecke zerstörten sie die Nelkenpflanzungen auf den Molukken mit Ausnahme der auf der Insel Amboina befindlichen.[1])

Es gelang aber dem französischen Gouverneur der Inseln Bourbon und Mauritius, Poivre, im Jahre 1769 Nelken- und Muskatnußbäume von Amboina aus dorthin zu verpflanzen.[2]) Von dort aus gelangten Kulturpflanzen im Jahre 1793 auch nach französisch Guyana (Cayenne), Martinique, St. Vincent, Domingo und Trinidad und nahezu um dieselbe Zeit auch nach Zanzibar.[3])

Nach Europa scheinen Nelkenbäumchen als Zierpflanze zu Anfang des 16. Jahrhunderts nach Venedig gekommen zu sein.[4])

Bei den hohen Preisen der Nelken kamen schon zu Anfang des 15. Jahrhunderts die nach dem Abpflücken der Blüten abgeschnittenen aromatischen Blütenstiele in den Handel;[5]) diese scheinen aber hauptsächlich zur Verfälschung des Nelkenpulvers gedient zu haben,[6]) indessen erwähnt Porta in seinen um die Mitte des 16. Jahrhunderts erschienenen Schriften auch ein aus Nelkenstielen destilliertes Öl.[7])

---

[1]) Hasskarl, Neuer Schlüssel zu Rumpfs *Herbarium amboinense.* 1866. Vol. 2, S. 17.

[2]) Tessier, *Sur l'importation du giroflier des Moluques aux Isles de France, de Bourbon et de Sechelles, et de ces isles à Cayenne. Observations sur la physique.* Paris. Juillet 1779.

[3]) *Las Colonias espanoles, Islas Filipinas.* Madrid 1880. S. 72 u. 122. — Guillain, *Documents sur l'histoire, la géographie et le commerce de l'Afrique orientale.* Paris 1856. Tom. 3, p. 318. — Annales de Chim. et Phys. I. 7 (1790), 1—21.

[4]) Conrad Gesner, *Horti Germaniae.* 1562. fol. 288.

[5]) Pegolotti, *Della decima e delle altre gravezze imposte dal comune di Firenze.* 1766. Vol. 3, p. 98. — Luciano Banchi, *I porti della maremma Senese durante la republica.* Archivio storico italiano. XII. parte 2 (1880), p. 90. — Bonaini, *Statuti inediti della città di Pisa.* Firenze 1857. Vol. 3, p. 106. — Henschel, Janus. Breslau 1846. Bd. 1, S. 40.

[6]) Baader, Nürnberger Polizeiverordnungen aus dem 13. bis 15. Jahrhundert. 1861. S. 19 u. 139. — Flückiger, Zur älteren Geschichte der Pharmazie in Bern. Schaffhausen 1862. S. 21.

[7]) Baptistae Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Edit. Romae. 1608. p. 75.

Das Nelkenöl scheint zuerst im 15. Jahrhundert destilliert worden zu sein, wahrscheinlich aber, wie andere Gewürzöle, mit Wein oder unter Zusatz von Weingeist. Diese Destillationsweise wurde von Walter Ryff,[1] von Conrad Gesner[2]) und von Adam Lonicer[3]) und anderen beschrieben. Gesner erwähnt auch die Destillation des Öles *„per descensum“.*[4]) Das reine Öl wurde aber bald darauf von Valerius Cordus,[5]) von Winther von Andernach[6]) und von Porta[7]) destilliert. Im *Dispensatorium Noricum* fand Nelkenöl mit einer größeren Anzahl destillierter Öle erst in der Ausgabe vom Jahre 1589 Aufnahme. In Apothekertaxen wurde es zuerst in der der Stadt Berlin vom Jahre 1574 angeführt.[8])

Die Ausbeute der Nelken an destilliertem Öl bestimmten Boerhave,[9]) Friedr. Hoffmann,[10]) Caspar Neumann[11]) und H. Trommsdorff.[12]) Boerhave machte darauf aufmerksam, daß bei der Destillation wesentlich deshalb verschiedene Ausbeuten erhalten würden, weil die Nelken manchmal durch ausdestillierte und wieder getrocknete Nelken verfälscht seien.[13])

---

[1]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. fol. 88.

[2]) Euonymi Philiatri Köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555. p. 227, 232. Editio 1557. p. 288.

[3]) Adami Loniceri Kräuterbuch und künstliche Conterfeyungen. Editio Peter Uffenbach. 1551. S. 546.

[4]) Euonymi Philiatri Köstlicher theurer Schatz. Editio 1557. p .288.

[5]) Val. Cordus, *De artificiosis extractionibus liber.* Argentorati 1561. p. 226.

[6]) Guintheri Andernaci *Liber de veteri et nova medicina.* Basiliae 1571. fol. 630—635.

[7]) Jo. Baptistae Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Antverpiae 1567. p. 184 u. 379.

[8]) *Estimatio materiae medicae utriusque genus .... in gratiam et usum publicum civitatum Marchiae Brandenburgensis. Autore* Matthaeo Flacco. Berolini anno 1574.

[9]) Hermannus Boerhave, *Elementa chemiae, quae anniversario labore docuit in publicis privatisque scholis.* 1732. Vol. 2, p. 114.

[10]) Frederici Hoffmannii *Observationum physico-chemicarum selectiorum.* 1722. Vol. 1, p. 11. — *De caryophyllis aromaticis.* Halae 1701.

[11]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1449.

[12]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 23 II (1814), 23.

[13]) Pfaff, System der *Materia medica.* 6 (1821) 433.

Bonastre[1]) erkannte im Jahre 1827 die saure Natur des Nelkenöls und untersuchte die mit Alkalien entstehenden salzartigen Verbindungen des Eugenols. Ettling und Liebig[2]) wiesen zuerst darauf hin, daß neben der „Nelkensäure“ noch ein indifferenter Körper im Öle enthalten sei. An den älteren Untersuchungen, die sich meist nur auf das Eugenol erstreckten, beteiligten sich hauptsächlich Dumas (1833),[3]) Böckmann (1838),[4]) Calvi (1856),[5]) Brüning (1857),[6]) Williams (1858),[7]) Hlasiwetz und Grabowski (1866)[8]) und Erlenmeyer (1866).[9])

Cajeputöl.

Das Cajeputöl scheint erst zur Zeit der Besitznahme der Molukken durch die Holländer zu Anfang des 17. Jahrhunderts nach Europa gelangt zu sein. Die ersten genauen Nachrichten über die Herkunft dieses Öles wurden durch den in Amboina lebenden Pastor Valentyn[10]) und durch den als angesehenen Kaufherrn ebendort ansässigen und im Jahre 1702 gestorbenen Georg Eberhard Rumpf von Hanau bekannt. Dieser war ein eifriger Pflanzensammler und Verfasser der ersten Flora der Insel Amboina.[11]) Nach Rumpfs Angabe[12]) waren die Malayen und

---

[1]) Journ. de Pharm. II. **13** (1827), 464 u. 513; Poggendorffs Annalen **10** (1827), 609 u. 611.

[2]) Liebigs Annalen **9** (1834), 68.

[3]) Ann. de Chim. et de Phys. II. **53** (1833), 165. — Liebigs Annalen **9** (1834), 68.

[4]) Liebigs Annalen **27** (1838), 155.

[5]) *Ibidem* **99** (1856), 242.

[6]) *Ibidem* **104** (1857), 202.

[7]) *Ibidem* **107** (1858), 238.

[8]) *Ibidem* **139** (1866), 95.

[9]) Zeitschr. f. Chemie **9** (1866), 95.

[10]) *Verhandl. van der Geschiedenissen en Zaaken in Amboina.* Vol. 3, p. 193.

[11]) G. E. Rumphii *Herbarium amboinense, plurimas complectens arbores frutices, herbas, plantas terrestres et aquaticas, quae in Amboina et adjacentibus reperiuntur insulis . . . (Het Amboinsche Kruid boek).* Dieses Werk wurde erst 40 Jahre nach dem Tode Rumpfs von dem Professor der Botanik Johann Burmann in Amsterdam in 6 Foliobänden mit 587 Tafeln vom Jahre 1741—1755 herausgegeben. Darin über Cajeputöl Bd. 2, S. 72.

[12]) *Ibidem* Bd. 2, Kap. 26.

Javaner lange vor der Besitznahme der Molukken, der Banda- und der Sundainseln mit dem Cajeputöl bekannt und brauchten es als schweißtreibendes Mittel. In Europa scheint das Öl anfangs keine Verwendung gefunden zu haben. Die ersten Angaben über eine solche stammen von einem Arzte J. M. Lochner in Nürnberg und dem Apotheker Joh. Heinr. Link in Leipzig. Der erstere erwähnte das Öl im Jahre 1717,[1]) der letztere hatte es um dieselbe Zeit als Novität von einem aus Ostindien zurückgekehrten Schiffsarzte gekauft.[2]) Seitdem fand das Cajeputöl auch in Deutschland arzneiliche Benutzung, Einführung in Apotheken[3]) und Erwähnung in Apothekertaxen und Arzneibüchern. Es blieb indessen noch für längere Zeit selten und teuer[4]), und erst um das Jahr 1730 scheinen größere Mengen des Öls über Amsterdam in den europäischen Handel gelangt zu sein.[5]) Es wurde in Deutschland zuerst *Oleum Wittnebianum* genannt nach einem Kaufmann E. H. Wittneben aus Wolfenbüttel, der viele Jahre in Batavia gelebt und das Öl in deutschen Schriften als wertvolles Heilmittel empfohlen hatte.[6])

In Frankreich und England fand das Cajeputöl erst im Anfange des vorigen Jahrhunderts Anwendung.

Die ersten näheren Angaben über die einfache Destillationsweise des Cajeputöls auf den Molukken stammen von dem französischen Reisenden Labillardière[7]) der die Insel Buru im Jahre 1792 besuchte. Die Benutzung kupferner Destillierblasen und Kühlrohre führte zu der fernerhin beibehaltenen Grünfärbung des Öles durch einen geringen Kupfergehalt. Die Ursache dieser

---

[1]) *Academiae Natural. Curiosor. Ephemerides Centuri* V, VI. Nürnberg 1717. p. 157.

[2]) Sammlung von Natur und Medizin, wie auch von Kunst- und Literaturgeschichten. Leipzig und Budissin. 1719. S. 257.

[3]) Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie 1876. S. 88 u. 90.

[4]) Abraham Vater, *Catalogus variorum exoticorum rarissimorum.* Wittenbergae 1726.

[5]) Schendus van der Beck, *De Indiae rarioribus. Acta natural. Curiosor.* Vol. 1. *Appendix* 1725. p. 123.

[6]) Für diese Bezeichnung des Öles trug wesentlich bei die unrichtige Angabe in dem von I. C. Götz im Jahre 1731 in Nürnberg veröffentlichten „*Commercium litterarium*", in welchem Wittneben als Entdecker des Cajeputöles genannt wird. Dieser Irrtum wurde erst 20 Jahre später in der in Note 4 auf Seite 178 erwähnten Dissertation Martinis berichtigt.

[7]) *Travels in the East Indian Archipelago.* London 1868. p. 282.

Färbung wurde zuerst von den Apothekern Hellwig[1]) in Stralsund im Jahre 1786, Joh. Friedr. Westrumb[2]) in Hameln im Jahre 1788 und Trommsdorff[3]) in Erfurt im Jahre 1795 nachgewiesen.[4])

Eucalyptusöl.

Das am längsten bekannte Eucalyptusöl ist das von *Eucalyptus piperita* Sm., welches bereits im Jahre 1790 erwähnt wird.[5]) Im Jahre 1853 wurde von dem Botaniker Ferdinand von Müller[6]) der Regierung von Victoria die Destillation der Blätter der Eucalypten empfohlen. Bosisto,[7]) der Destillationsversuche mit getrockneten Blättern in London gemacht hatte, setzte die erste Fabrik in Australien im Jahre 1854 in Betrieb[8]) und ist deshalb als der Begründer dieser jetzt so umfangreichen Industrie anzusehen.

In den deutschen Handel kam australisches Eucalyptusöl, ohne botanische Herkunftsbezeichnung, um das Jahr 1866. Es dürfte wohl größtenteils das Destillat von *Eucalyptus amygdalina* gewesen sein.

Eucalyptus Globulus war im Jahre 1792 von Labillardière auf Tasmania entdeckt und im Jahre 1856 durch Ramel in Europa eingeführt worden.[9]) Das Öl dieser Spezies wurde im Großen zuerst in Südfrankreich, Algier und Kalifornien gewonnen und bildet erst seit Anfang der achtziger Jahre einen regelmäßigen Handelsartikel.

---

[1]) Crells Chem. Annalen 1786 II, 141.

[2]) Joh. F. Westrumb, Kleine physikalisch-chemische Abhandlungen. Leipzig 1788. Bd. 2, Heft 1.

[3]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 2 I. (1795), 115.

[4]) Einige frühere Arbeiten über das Cajeputöl sind: D. Martini, *Dissertatio epistolaris, qua de oleo Wittnebiano seu Kajeput ejusque saluberrimis effectibus exponit.* Guelpherb. 1751. — Joh. Fr. Cartheuser, *De oleo cajeputi. Dissertatio physico-chemica.* Erfurt 1754.

[5]) *Journal of a Voyage to New South Wales by* John White. *Surgeon-General to the Settlement, published* 1790.

[6]) Ferd. v. Müller, *Eucalyptographia.* Melbourne 1879. — Ferd. v. Müller, *Select Extra-Tropical Plants.* IX. Edit. Melbourne 1895. p. 184.

[7]) Bosisto, *Transact. Royal Soc. Victoria* 1861—64.

[8]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1886, 13.

[9]) Bentley, *On the characters, properties and uses of Eucalyptus Globulus.* London 1854. — Sawer, *Odorographia.* London 1894. Vol. 2, p. 241.

Corianderöl.

Die nahezu in allen Klimaten kultivierte Corianderpflanze, *Coriandrum sativum* L., war schon in der vorchristlichen Zeit als Küchengewürz in Gebrauch.[1]) Als solches ist die Corianderfrucht in Sanskritschriften, in der Bibel[2]) und in späteren römischen Schriften mehrfach erwähnt worden.[3]) Auch sind Corianderfrüchte in altägyptischen Grabdenkmälern aus dem 10. vorchristlichen Jahrhundert unter Opfergaben aufgefunden worden.[4])

Unter den von Karl dem Großen[5]) zum Anbau empfohlenen Nutzpflanzen ist auch Coriander erwähnt, scheint aber, wie bei den Arabern, so bei den Deutschen im Mittelalter nur wenig berücksichtigt worden zu sein. Die Frucht findet erst in den Arznei-[6]) und Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts wieder Erwähnung, obwohl sie als Küchengewürz hin und wieder gebraucht wurde.[7])

Das destillierte Corianderöl scheint zuerst im 16. Jahrhundert von Porta unter der damals üblichen Anfeuchtung der Früchte mit *„aqua vitae“* gewonnen worden zu sein.[8]) In Spezereitaxen ist das Öl in denen der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Das Corianderöl wurde im Jahre 1785 von Hasse,[9]) im

---

[1]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber.* Venetii 1591. Cap. 42, p. 61.

[2]) 2. Mosis Kap. 16, V. 31. — 4. Mosis Kap. 11, V. 7.

[3]) Theophrasti *Opera quae supersunt omnia. Historia plantarum.* Lib. 6. 4. Editio Wimmer. 1866. p. 117. — Dioscoridis *De materia medicá libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829. p. 410. — Plinii *Naturalis historiae.* Lib. XIX. 35 und XX. 82. Editio Littré. Vol. 1, p. 729 und Vol. 2, p. 33. — Catonis *De re rustica* Libri XII. Cap. 119 u. 157, Edit. Nisard. p. 34 u. 54. — Columellae *De re rustica.* Cap. 10 u. 11. Edit. Nisard. p. 414, 442. — Palladii *De re rustica.* Lib. III. 24. Lib. IV. 9. Editio Nisard. p. 567 u. 583.

[4]) G. Schweinfurth, in Berichte der deutsch. botan. Gesellschaft. 2 (1884), 359.

[5]) Siehe Note 10, Seite 142.

[6]) K. Regel, Das mittelhochdeutsche Gothaer Arzneibuch. 1873. S. 13.

[7]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbe-Geschichte. Leipzig 1858. S. 243.

[8]) Jo. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Lib. X. *„De destillatione“.* Romae 1608. p. 379.

[9]) Crells Chemische Annalen 1785 I, 422.

Jahre 1835 von Trommsdorff,[1]) im Jahre 1852 von A. Kawalier[2]) und im Jahre 1881 von B. Grosser[3]) untersucht. Wirkliche Aufklärung über seine Zusammensetzung brachten erst die Arbeiten von Semmler (1891) und von Barbier (1893).

Cuminöl.

Der aus dem Orient stammende römische oder Mutter-Kümmel, von *Cuminum Cyminum* L., ist neben dem gemeinen Kümmel als Gewürz im Altertum gebraucht worden. Beide sind unter sich, sowie mit dem Samen des Schwarzkümmels, *Nigella*, in der Literatur und in Übersetzungen, so auch in der der Bibel, oftmals verwechselt worden.[4]) Nach Angabe im Papyrus Ebers sollen Cumin- und Kümmelfrüchte in ägyptischen Gräbern gefunden worden sein. Dioscorides[5]) beschreibt beide. In Spanien wurden Cumin und Kümmel von den Arabern im 12. Jahrhundert angebaut,[6]) und die Früchte sind gemeinschaftlich in Marktverordnungen der flandrischen Stadt Brügge vom Jahre 1304[7]) und der Stadt Danzig im Anfange des 15. Jahrhunderts[8]) genannt. Im Jahre 716 wurde Cuminsamen unter den an das normannische Kloster Corbie[9]) zu entrichtenden Tributgegenständen erwähnt. Der Geograph Edrisi erwähnte zu Anfang des 13. Jahrhunderts beide Früchte als Produkte von Marokko und Algier.[10]) In England wurden beide zu Ende des 13. Jahrhunderts[11]) und in Deutschland im 15. Jahrhundert gebraucht.[12])

---

[1]) Arch. der Pharm. 52 (1835), 114.

[2]) Liebigs Annalen 84 (1852), 351; Journ. für prakt. Chem. 58 (1853), 226.

[3]) Berl. Berichte 14 (1881), 2485.

[4]) Jesaias Kap. 28, V. 25—27. — Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. Leipzig 1830. Bd. 4, S. 100. — Plinii *Naturalis historiae libri*. Lib. 19, Cap. 8.

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, 407.

[6]) Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. Vol. 2, p. 242 und 244.

[7]) Warnkönig, *Histoire de la Flandre*. 1836. Vol. 2, p. 512 und Vol. 4, p. 449.

[8]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbegeschichte. Leipzig 1858. S. 243.

[9]) Pardessus, *Diplomata, Chartae* etc. Paris 1849. p. 307.

[10]) Edrisi, *Description de l'Afrique et de l'Espagne, traduit par* Dozy et De Goeje. Leyde 1866. p. 75, 97, 150.

[11]) Rogers, *History of Agriculture and Prices in England*. 1876. Vol. 1, p. 631 and Vol. 2, p. 543—547. — Riley, *Monumenta Guildhalli Londoniensis*. 1859. p. 224.

[12]) Thomas, *Fontego dei Tedeschi in Venezia*. 1874. p. 252.

Das ätherische Cuminöl ist in den Taxen von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt vom Jahre 1582 und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Petersiliensamenöl.

Petersilie war schon beim Beginn der christlichen Zeitrechnung als Küchengewürz und vielleicht auch als Heilmittel bekannt.[1]) Zu ersterem Zwecke wurde die Pflanze im *Capitulare* Karls des Großen vom Jahre 812,[2]) und zu letzterem von der Äbtissin Hildegard[3]) im Anfang des 12. Jahrhunderts empfohlen.

Das destillierte Petersilienwasser war während der Zeit der „gebrannten Wässer" ein Heil- und Hausmittel und ist in den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts vielfach beschrieben worden.[4])

Das destillierte Petersilienöl scheint erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. In den Spezerei- und Apothekertaxen ist es zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 und später im *Dispensatorium Noricum* in der Ausgabe vom Jahre 1589 aufgeführt.

Das in dem Öle enthaltene, bei niedriger Temperatur kristallisierende Apiol ist schon im Jahre 1715 von dem Apotheker Heinrich Christian Link in Leipzig[5]) und im Jahre 1745 von A. Fr. Walther beobachtet worden.[6])

Das Öl aus dem frischen Kraute und den Früchten wurde im Jahre 1754 von Pabitzky[7]) dargestellt. Ferner wurden das

---

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 413. — Plinii *Naturalis historiae* libri. Lib. XX. Cap. 47. Editio Littré, Vol. 2, p. 18. — Apicius Caelius, in Meyers Geschichte der Botanik. Bd. 2, S. 242. — Dierbach, *Flora Apiciana*. 1831, S. 52.

[2]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus*. Anno 812. Erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin 1878, 241—260.

[3]) Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem*. Editio Migne. *Patrologiae cursus completus*. Paris 1855. p. 1158.

[4]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi*. 1500. fol. 87.

[5]) Sammlung von Natur und Medicin, wie auch von Kunst- und Literaturgeschichten. Leipzig und Budissin. 1716.

[6]) A. Fr. Walther, *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio*. Leipzig 1745. p. 17.

[7]) Braunschweiger Anzeiger 1754, 1205.

Öl und die daraus abgeschiedenen Kristalle von Dehne,[1]) Bolle[2]) und Bley[3]) erwähnt. Die erste Elementaranalyse des „Petersiliencamphers" ist von Blanchet und Sell,[4]) seine weitere Untersuchung von Löwig und Weidmann[5]) ausgeführt worden.

Kümmelöl.

Die in Europa und Asien kultivierte Kümmelpflanze, *Carum Carvi* L., ist mit den ihr nahestehenden, als Küchengewürz dienenden Doldenpflanzen schon im Altertum gebaut und gebraucht worden.[6]) Sie ist, mit diesen gemeinsam oder auch in Verwechslung mit der einen oder anderen in der alten Literatur[7]) vielfach genannt worden, ebenso in den mittelalterlichen Arznei- und Destillierbüchern. Im Anfang des 12. Jahrhunderts wurde Kümmel von den Arabern in Marokko[8]) und in Spanien gebaut.[9]) Um dieselbe Zeit pries die Äbtissin Hildegard[10]) den Kümmel unter den Heilmitteln und er wurde als solches in den deutschen Arzneibüchern des 12. und 13. Jahrhunderts aufgeführt.[11]) In England war die Pflanze im 13. Jahrhundert gebaut und als Küchengewürz in Gebrauch.[12])

---

[1]) Crells chemisches Journal 1778, I. 40.

[2]) Arch. der Pharm. **29** (1829), 168.

[3]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. **14** II. (1827), 134.

[4]) Liebigs Annalen **6** (1833), 301.

[5]) Liebigs Annalen **32** (1839), 283.

[6]) Siehe auch Cuminöl auf Seite 180. Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XIX, cap. 8. *„Condimentorum omnium stomachi fastidiis cuminum amicissimum."*

[7]) Jesaias Kap. 28, V. 25 u. 27. — Evang. Matthäi Kap. 23, V. 23. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 406. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XIX, 49. Edit. Littré. Vol. 1, p. 736. — Palladii *De re rustica.* Lib. XII, p. 51. — Editio Nisard, *Les agronomes latins.* Paris 1877. p. 486.

[8]) Edrisi, *Description de l'Afrique et de l'Espagne. Texte arabe avec une traduction, par* Dozy et De Goeje. Leyde 1866. p. 75, 97, 150.

[9]) Ibn-el-Baitar, *Djâmi el-mufridât* (Sammlung der Rohstoffe). Uebersetzt von Sontheimer. 1840. Bd. 2, S. 368. — Leclercs Uebersetzung. Vol. 3, S. 164, 197, 198. — Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet 1864. Vol. 2, p. 242 u. 244.

[10]) Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855. p. 1158.

[11]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. u. 13. Jahrhundert. Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien. 1863. S. 14. (Häser, Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663).

[12]) *Meddygon Myddfai. Published at Llandovery.* 1861. p. 158, 354. —

In städtischen Spezereitaxen wird Kümmel zuerst in der der Stadt Brügge[1]) im Jahre 1304 genannt und in der Mitte des 15. Jahrhunderts in der der Stadt Danzig.[2])

Das destillierte Kümmelöl ist zuerst in den Taxen von Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt vom Jahre 1589, sowie im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 erwähnt worden.

Ajowanöl.

Ajowan[3]) scheint zuerst im Jahre 1549 nach Europa gebracht worden zu sein.[4]) Im Jahre 1693 wurde er in London zu medizinischen Zwecken gebraucht.[5]) Im Jahre 1773 wird er von Percival[6]) in England erwähnt.

Anisöl.

Anis gehört zu den schon im Altertum bekannten und gebrauchten Gewürzpflanzen. Er ist in den Vedas und der Bibel[7]) erwähnt. Den Anbau des Anis in Ägypten und auf Kreta bekunden die Schriften des Dioscorides, Columella und Plinius[8]) und seinen arzneilichen Gebrauch zu derselben Zeit die Schriften des Scribonius Largus, Marcellus Empiricus und Alexander Trallianus. Palladius[9]) gab im 4. Jahrhundert Anweisung für den Anbau der Anispflanze. Um das Jahr 970 lieferten Vorder-

Rogers, *History of Agriculture and Prices in England.* 1876. Vol. 1, p. 631 and Vol. 2, p. 543—547.

[1]) Warnkönig, *Histoire de la Flandre.* 1836. Vol. 2, p. 512 und Vol. 4, p. 449.

[2]) Hirsch, Danzigs Handels- und Gewerbsgeschichte. Leipzig 1858. S. 243.

[3]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* London 1879. p. 303.

[4]) Anguillara, *Semplici Vinegia.* 1561. p. 130.

[5]) S. Dale, *Pharmacologia seu manuductio ad Materiam medicam.* London 1693. p. 211.

[6]) *Essays, Medical and Experimental* II. (1773), p. 226.

[7]) Evang. Matthäi Kap. 23, V. 23. (In den englischen Bibelübersetzungen ist Anis angegeben, während Luther Dill übersetzt hat. Vgl. S. 191, Note 11).

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 405. — Columellae *De re rustica* in Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877. — Plinii *Naturalis historiae* libri. Lib. XX, 72—73.

[9]) Palladii *De re rustica* libri XIV. Lib. III. 14 und lib. IV. 9. In Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877. p. 569 und 583.

asien und die Küstenländer des Mittelmeeres[1]) Anis und im 12. Jahrhundert auch Spanien.[2]) Karl der Große beförderte durch sein *Capitulare* vom Jahre 812 den Anbau von Anis im Norden der Alpen.[3]) In London wurde Anis im Jahre 1305 unter den zollpflichtigen Gewürzen aufgeführt,[4]) und im Anfang des 16. Jahrhunderts wurden Anis und Fenchel in England kultiviert.[5])

Das destillierte Anisöl war seines Erstarrungsvermögens wegen wohl schon so lange wahrgenommen worden, wie Anis zur Herstellung des Aniswassers destilliert worden ist. Die Destillation des Öles ist aber erst in den Schriften von Hieronymus Brunschwig,[6]) Ad. Lonicer,[7]) Walter Ryff,[8]) Conrad Gesner,[9]) Hieronymus Rubeus[10]) und Porta[11]) beschrieben worden. Valerius Cordus[12]) machte im Jahre 1540 auf die leichte Erstarrungsfähigkeit des Öles aufmerksam. Nahezu ein Jahrhundert später beschrieb Robert Boyle nochmals die „butterartige" Erstarrung des Anisöls.[13])

In Arzneibüchern und Taxen ist Anisöl zuerst in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580, dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 und der Berliner Taxe von Matthaeus Flacco vom Jahre 1574 aufgeführt worden.

---

[1]) *Codex Vindobonensis, sive* Abn Mansur Mowafic (Alherri) *Heratensis liber fundamentarum Pharmacologiae.* Ed. F. R. Seligmann. Wien 1859. p. 21.

[2]) Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. Vol. 2, p. 249.

[3]) A. Thaer, Uebersetzung und Erläuterung des *Capitulare*. In Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Berlin, Aprilheft 1878, S. 241—260.

[4]) R. Thomson, *Chronicles of London Bridge.* 1827. p. 156.

[5]) Boorde, *„Dyetary of helth."* 1542. — *Reprinted for the Early English Text Society.* London 1870. p. 284.

[6]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* Anno 1500. fol. 45.

[7]) Siehe S. 52.

[8]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. Frankfurt a. M. 1567. fol. 186.

[9]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555. p. 227 und 301.

[10]) Hieronymi Rubei *Liber de destillatione, in quo stillatitiorum liquorum, qui ad medicinam faciuntur, methodus ac vires explicantur.* Basiliae 1581. Cap. 5, p. 113 und 143.

[11]) Giov. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti.* Romae 1563. p. 379.

[12]) Valerii Cordi *De artificiosis extractionibus liber.* Editio Gesner. Argentorati 1561. fol. 226.

[13]) R. Boyle, *Historia fluiditatis.* London 1661. p. 15.

Die ersten Untersuchungen des Anisöls unternahmen Th. de Saussure[1]) im Jahre 1820, Dumas,[2]) sowie Blanchet und Sell[3]) im Jahre 1833, A. Cahours[4]) im Jahre 1841, A. Laurent[5]) und Gerhardt[6]) im Jahre 1842. Gerhardt nannte das Stearopten des Anisöls Anethol und Cahours wies nochmals auf die schon früher von Blanchet[7]) erkannte Identität der Stearoptene des Anis- und Fenchelöles hin.

Fenchelöl.

Fenchel war schon den Chinesen, Indern und Ägyptern, wesentlich wohl als Küchengewürz, bekannt. In den Bibelübersetzungen fehlt jede Erwähnung desselben, während die Pflanze in der römischen Literatur im Anfange der christlichen Zeitrechnung[8]) und in den Arznei- und Destillierbüchern des späteren Mittelalters als Garten- und Arzneigewächs oft genannt worden ist.[9])

---

[1]) Annal. de Chim. et Phys. II. **13** (1820), 280; Schweiggers Journal für Chem. und Phys. **29** (1820), 165.

[2]) Liebigs Annalen **6** (1833), 245.

[3]) *Ibidem* **6** (1833), 287.

[4]) *Ibidem* **41** (1842), 56 und **56** (1845), 177.

[5]) *Ibidem* **44** (1842), 313.

[6]) *Ibidem* **44** (1842), 318 und **48** (1843), 234. — Journ. f. prakt. Chem. **36** (1845), 267.

[7]) Liebigs Annalen **41** (1842), 74.

[8]) Theophrasti *Eresii Opera quae supersunt omnia. De causis plantarum.* Edit. Wimmer. Vol. VI, 10, 3, S. 16, 18, 99, 101, 310. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Ed. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 406, 417. — Columella, *De re rustica* in Nisards *Les agronomes latins.* Paris 1877. Lib. V, Cap. 10, p. 303. — Plinii *Naturalis historiae libri* XXXVII. Lib. XX. 95, 96. Editio Littré. Vol. 1, p. 334 und Vol. 11, p. 39. — Palladii *De re rustica,* Ed. Nisard *Les agronomes latins.* 1877. Lib. III. 14, p. 568 und lib. XII. p. 486.

[9]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus* Karls des Grossen vom Jahre 812. Uebersetzt und erläutert von A. Thaer in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Aprilheft 1878, S. 241—260. — Walafridi Strabonis *Hortulus.* In Choulants Macer Floridus, *De viribus herbarum.* 1832. p. 148. — Ibn-al-Awam, *Livre d'agriculture, traduit par* Clément-Mullet. 1864. — Ibn-Baitar, Sammlung der Rohstoffe. Editio L. Leclerc, *Traité des Simples.* Paris 1881. Vol. II, p. 164. — Hildegardis *Abbatissae Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum Libri novem.* Editio Migne. 1855. Fol. 1154 und 1156. — Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher aus dem 12. und 13. Jahrhundert. Sitzungsber. der kais. Akademie der Wissensch. in Wien. **42** (1863), 142. (Häsers Geschichte der Medizin. 1875. Bd. 1, S. 663).

Zu jener Zeit scheint Fenchel mehr gebaut und gebraucht worden zu sein, als Anis.

Das Fenchelöl ist wohl seit der Zeit der Darstellung der destillierten aromatischen Wässer bekannt. Im 16. Jahrhundert scheint es unter den Heilmitteln neben dem Fenchelwasser in Gebrauch gekommen zu sein, und wurde seine Bereitung von Brunschwig[1]) und von Porta[2]) beschrieben. In den Städtetaxen von Spezerei- und Arzneimitteln ist es zuerst in denen der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und von Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und in den Pharmakopöen in der *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580 und dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt worden.

Frühere Untersuchungen des Fenchelöls sind ausgeführt worden im Jahre 1779 von Heyer[3]) in Braunschweig, im Jahre 1792 von Gertinger[4]) in Eperies in Ungarn und im Jahre 1793 von Göttling in Jena und Giese in Dorpat. Weitere Beobachtungen, die sich, wie die eben erwähnten, hauptsächlich auf das Anethol beziehen, sind von Buchner[5]) und von Goebel gemacht worden. Blanchet und Sell[6]) erkannten im Jahre 1833 die Identität der Stearoptene des Fenchelöles und des Anisöles, was Cahours[7]) später bestätigte. Wallach untersuchte das Fenchon, den für Fenchelöl so charakteristischen Körper, der wegen seiner Ähnlichkeit mit Campher auch großes theoretisches Interesse erlangt hat.

Liebstocköl.

Als Küchengewürz und vielleicht auch für Heilzwecke wurde der Liebstock schon zur Zeit der Römer kultiviert und gebraucht.[8]) Sein Anbau diesseits der Alpen ist wohl wesentlich durch das

---

[1]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. Fol. 47.

[2]) Giov. Baptistae Portae *De destillatione libri* IX. Romae 1563. S. 379.

[3]) Crells Chem. Journal 3 (1780), 102.

[4]) Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker 14 (1793), 149.

[5]) Buchners Repert. f. die Pharm. 15 (1823), 163.

[6]) Liebigs Annalen 6 (1833), 287.

[7]) Liebigs Annalen 41 (1842), 74 und Journ. für prakt. Chem. 24 (1841), 359.

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 400. — Columellae *De re rustica libri* XII. Lib. XII. 51. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855, Bd. 2, S. 74.

Capitulare Karls des Großen vom Jahre 812 veranlaßt worden. Um dieselbe Zeit wurde die Pflanze unter den nutzbaren Gartenpflanzen von Walafried Strabo und Macer Floridus[1]) gepriesen. Die mittelalterlichen deutschen Arzneibücher, von dem der Äbtissin Hildegard aus dem 12. Jahrhundert an, erwähnen den Liebstock unter verschiedenen, teils entstellten Namen. Auch in den späteren Destillierbüchern sind die Destillate der Liebstockwurzel genannt worden.[2])

Das aus der Wurzel destillierte Öl scheint erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Es ist in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 als *Oleum Levistici* und in der Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 als *Oleum Ligustici* aufgeführt worden.

Angelikawurzelöl.

Die Angelika scheint erst seit dem 15. Jahrhundert als Gewürzpflanze in Gebrauch gekommen zu sein,[3]) zuerst wohl zur Bereitung des „gebrannten" Angelikawassers, dessen Darstellung im Brunschwigschen[4]) und in späteren Destillierbüchern beschrieben ist.

Das destillierte Öl der Wurzel ist erst in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts gewonnen und zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Angelikawurzelöl ist von L. A. Buchner[5]) im Jahre 1842,

---

[1]) Walafridi Strabonis *Hortulus*. In Choulants: Macer Floridus, *De viribus herbarum una cum Walafridi* Strabonis, Othonis Cremonensis et Joannis Folcz *carminibus similis argumenti*. Lipsiae 1832. p. 141—156. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 3, S. 425.

[2]) Hieron. Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 70.

[3]) Valerii Cordi *Historia de plantis*. Lib. 11. Cap. 135. fol. 158. — Flückiger, Dokumente zur Geschichte der Pharmazie. 1876. S. 23, 46, 54, 63, 72, 83, 85. — Petri Andreae Matthioli *Commentarii in sex libros* Ped. Dioscoridis *De materia medica*. Veneti 1554. fol. 1169.

[4]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. Fol. 20.

[5]) Buchners Repert. f. d. Pharm. **76** (1842), 167.

von F. Beilstein und E. Wiegand im Jahre 1882,[1]) von L. Naudin im Jahre 1883[2]) und von G. Ciamician und P. Silber im Jahre 1896[3]) untersucht worden.

Asantöl.

Asant oder *Asa foetida* wurde im Altertum als Gewürz und Heilmittel gebraucht und ist als solches in Sanskrit- und anderen Schriften, z. B. auch im *Susruta* (S. 17) genannt. Bei den Ägyptern und Hebräern scheint der Asant keine Verwendung gefunden zu haben. Das *Silphion* der Griechen = *Laserpitium* der Römer ist nach Garcia (*De aromatibus*) identisch mit *Asa foetida.*[4]) Spätere Erwähnung desselben als Gewürz findet sich erst wieder in den Schriften des persischen Geographen Istachri[5]) aus dem 10. Jahrhundert, des sizilianischen Geographen Edrisi[6]) aus dem 12. Jahrhundert, und als Heilmittel in den Schriften von Ibn Baitar[7]) aus dem 11. und von Platearius[8]) aus dem 12. Jahrhundert. In einem Zolltarif von Pisa aus dem Jahre 1305 wird Asant als Einfuhrartikel erwähnt, welcher von Aden aus über das Rote Meer in den Mittelmeerhandel gelangte.[9]) Die Herkunft und Abstammung des Asants wurde erst von Adalbert Kämpfer[10]) aus Lemgo in den Jahren 1684—1685 ermittelt.

In den mittelalterlichen Destillierbüchern ist Asant nicht für sich, wohl aber als Zusatz zur Destillation spirituöser Balsame ge-

---

[1]) Berl. Berichte 15 (1882), 1741.

[2]) Bull. Soc. Chim. II. 39 (1883), 114.

[3]) Berl. Berichte 29 (1896), 1811.

[4]) Sigismund. Die Aromata. Leipzig 1884. S. 45.

[5]) Istachri, Buch der Länder. Uebersetzt von Mordtmann. Hamburg 1745. S. 111.

[6]) *Géographie* d'Edrisi, *traduite par* A. Jaubert. Vol. 1 (1836), p. 450. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 298.

[7]) Ibn Baitar, *Traité des Simples.* In *Notices et extraits des Manuscripts de la Bibliothèque nationale.* Paris. Tom. 1, p. 447. — Leclerc, *Histoire de la médecine arabe.* Paris 1874. Vol. 1, p. 553.

[8]) Matth. Platearius, *Liber de simplici medicina.* (*Circa instans).* In L. Choulant, Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin. Leipzig 1841. S. 299.

[9]) Bonaini, *Statuti inediti della città di Pisa.* 1857. Vol. 3, p. 106.

[10]) Kämpfer, *Amoenitatum exoticarum fasciculi* etc. Lemgoviae 1712. p. 535—552.

braucht worden.[1]) Das ätherische Asantöl findet sich allem Anscheine nach zuerst in der Taxe der Stadt Straßburg vom Jahre 1685 aufgeführt.

Galbanumöl.

Galbanum scheint bei den orientalischen Völkern und so auch bei den Israeliten die erste Anwendung zu Rauchopfern und zu Räucherungen gefunden zu haben.[2]) Theophrast[3]) und Virgil[4]) kannten es schon, und Dioscorides[5]) und Plinius[6]) gaben Syrien als Herkunftsland an. Um das Jahr 176 n. Chr. gehörte Galbanum zu den indischen Spezereien, die auf dem Durchgange durch Alexandrien zollpflichtig waren.[7])

Im Mittelalter finden sich nur spärliche Angaben über Galbanum; es wird unter den Spezereien des im Jahre 1360 in England gefangenen Königs Johann von Frankreich,[8]) im Jahre 1503 als Handelsartikel von Venedig nach London[9]) und im Jahre 1581 in einem französischen Tarif[10]) erwähnt. In der ärztlichen Literatur des frühen Mittelalters, sowie in der arabischen wird Galbanum als Gewürz und Heilmittel vielfach genannt.

Destilliertes Galbanumöl wurde schon von Walter Ryff,[11])

---

[1]) Conrad Gesner, Anderer Theil des Schatzes Euonymi von allerhand künstlichen und bewerten Ölen etc. Herausgegeben von Caspar Wolff. Zürich 1583. fol. 163.

[2]) 2. Mose Kap. 30, V. 34. — Jesus Sirach Kap. 24, V. 21.

[3]) Theophrasti *Historia plantarum.* Lib. IX. Kap. 1 u. 2.

[4]) Virgilii *Georgica.* Lib. III. p. 415.

„Disce et odoratam stabulis accendere cedrum,
Galbaneoque agitare gravi nidore chelydros."

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri.* Lib. III, 87. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1. p. 437.

[6]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. XII. Cap. 25 u. 56 und Lib. XXIV. Cap. 5 u. 13.

[7]) Vincent, *Commerce and Navigation of the Ancients in the Indian Ocean.* London 1807. p. 692. — Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 2, S. 167.

[8]) Doüet d'Arcq, *Comptes de l'Argenterie des rois de France.* 1851. p. 236.

[9]) Pasi, *Tariffa de Pesi e Misure.* Venetiae 1503. fol. 204.

[10]) Fontanon, *Edicts et Ordonnances des rois de France.* 1585. Tom. 2, p. 388.

[11]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. fol. 179. — Siehe auch S. 51.

von Conrad Gesner[1]) und von Hieronymus Rubeus[2]) dargestellt. Es wurde in das *Dispensatorium Noricum* des Jahres 1589 und in die *Pharmacopoea Augustana* vom Jahre 1580 aufgenommen und war in Apotheker- und Spezereitaxen um das Jahr 1560 aufgeführt. Frühere oberflächliche Untersuchungen des Öles wurden von Caspar Neumann um das Jahr 1728,[3]) von Walther in Leipzig[4]) um das Jahr 1744, von Fiddichow[5]) im Jahre 1815 und von W. Meissner[6]) im Jahre 1816 ausgeführt.

Ammoniakgummiöl.

Das durch Insektenstiche aus *Dorema Ammoniacum* Don (*Peucedanum Ammoniacum* H. Baillon) und mehreren *Ferula*-Arten ausfließende und an der Luft erhärtende Gummiharz wurde schon im Altertum zu Räucherungen, zur Einbalsamierung und wahrscheinlich auch für Heilzwecke gebraucht. In der älteren Literatur sind die Pflanze und das Gummiharz öfter erwähnt worden und Dioscorides[7]) und Plinius[8]) geben an, daß deren Name von der Gewinnung des Gummiharzes in der libyschen Wüste in der Gegend des Tempels des Jupiter Ammon herstammen soll. Die Beschreibung, die Dioscorides von der Pflanze gibt, stimmt am besten auf die in Barka (Cyrenaica) vorkommende *Ferula marmarica* Aschers et Taub. Später wurde das afrikanische Ammoniacum durch das von *Dorema Ammoniacum* Don stammende verdrängt, und die arabischen Übersetzer des Dioscorides, die zum Teil Perser waren, haben irrtümlicherweise den persischen Namen *Uschaq* auch auf das afrikanische Ammoniakgummi übertragen.[9]) Eine der frühesten

---

[1]) Siehe S. 57. — Euonymus Philiatrus, Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 237.

[2]) Hieronymi Rubei *Liber de destillatione.* Basiliae 1581. Cap. 5, p. 148.

[3]) Caspar Neumann, *Chymia medica dogmatico-experimentalis.* Editio Kessel. 1749. S. 422. — Zimmermann, *Praelectiones chemicae.* Berlin 1740. S. 853.

[4]) A. F. Walther, *De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio.* Lipsiae 1745.

[5]) Berl. Jahrbuch der Pharmazie 1816, 230.

[6]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 1 I. (1817), 3.

[7]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 439.

[8]) Plinii *Naturalis historiae libri.* Liber XII, cap. 25.

[9]) O. Stapf, Kew Bull. 1907 (Nr. 10), 375. Bericht v. Schimmel & Co. April 1908, 12.

Erwähnungen des Ammoniacums ist die in den „Alexandrinischen Zolltafeln" für indische Waren, welche während der Jahre 176 bis 180 n. Chr. unter den römischen Kaisern Marcus Aurelius und Commodorus aufgestellt wurden.[1]) Persisches Ammoniacum wurde im 10. und 11. Jahrhundert in den Schriften der Ärzte Isaac Judaeus[2]) und Alhervi in Bochara[3]) unter dem persischen Namen *Uschak* als Heilmittel genannt. Andere ältere und neuere Arzneibücher, so die von Scribonius Largus, von Alexander Trallianus etc., erwähnen Ammoniakgummiharz als gangbare Droge.

Das Ammoniakgummiöl wurde schon von Walter Ryff,[4]) Val. Cordus und Caspar Gesner[5]) destilliert und ist in der Frankfurter Taxe des Jahres 1587 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt.

Ältere Untersuchungen des Öles wurden im Jahre 1808 von Buchholz[6]) in Erfurt und von Calmeyer[7]) in Hamburg im Jahre 1809 von H. Braconnot[8]) und im Jahre 1814 von Hagen[9]) in Königsberg angestellt.

Dillöl.

Die Früchte des Dills waren schon im Altertum bekannt.[10]) Die Pflanze wird mit anderen Küchengewürzpflanzen schon in Sanskritschriften und der Bibel[11]) genannt und scheint sich, wie

[1]) Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 2, S. 167.

[2]) Isaaci Judaei *Opera omnia.* Lugduni 1515. Lib. II. Cap. 44. In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin. Leipzig 1841.

[3]) F. R. Seligmann, *Codex Vindobonensis. Liber fundamentorum Pharmacologiae.* 1830. p. 35.

[4]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1567. fol. 177b. — Siehe auch S. 51.

[5]) Siehe S. 57. — Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 237.

[6]) Buchholz, Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker **1809**, 170.

[7]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **17** II. (1808), 82.

[8]) Ann. de Chim. **68** (1808). — Trommsdorffs Journ. der Pharm. **18** I. (1809), 202.

[9]) Berl. Jahrbuch d. Pharmazie **1815**, 95.

[10]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 405.

[11]) Evangelium Matthäi Kap. 23, V. 23. In englischen Bibelübersetzungen ist seit Wicklif [1380] das Wort ἄνηθον mit Anis übersetzt worden. Luther übersetzte richtiger „Dill", und in Griechenland wurde dieser immer unter

Fenchel, Anis und Kümmel, früh über die Länder Europas verbreitet zu haben. Im 10. Jahrhundert wurden diese Gewürzpflanzen auch schon in England gebaut.[1])

In den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts ist auch die Destillation von Dill mehrfach erwähnt.[2]) In deutschen Apotheker- und Spezereitaxen ist Dillöl zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 genannt worden.

Wintergrünöl.

Die Destillation des Wintergrünöls aus *Gaultheria*[3]) *procumbens* L. dürfte wohl in Nordamerika, abgesehen von der des Terpentinöles, neben der der Sassafrasrinde (S. 138) und der Birkenrinde (S. 127) in den ersten Dezennien des vorigen Jahrhunderts begonnen haben, und zwar in den Staaten Pennsylvania, New Jersey und Neuyork. Anfangs haben diese Aromatika als beliebte Kaumittel, sodann zur Bereitung von erfrischenden Getränken und von Hausmitteln gedient, besonders der von jeher in Amerika viel gebrauchten vermeintlichen Blutreinigungsmittel. Als dann die Gewinnung der ätherischen Öle gelang, wurden diese anstatt der wässrigen Drogenauszüge vielfach benutzt. Für die Geschichte der Einführung des Wintergrün- und Sassafrasöles war diese Verwendung insofern von erheblicher Bedeutung, als beide seit Anfang des vorigen Jahrhunderts in den Vereinigten Staaten für volkstümliche Heilmittel, (sogenannte Patentmedizinen) vorzugsweise benutzt wurden, und als die Herstellung dieser Mittel schnell allgemeine Anwendung und erstaunlichen Konsum gewannen. Damit erwuchs auch eine

---

ἄνηθον verstanden. (Langkavel, Botanik der späteren Griechen. Berlin 1866. S. 39.)

[1]) *Herbarium Apuleii.* In *Leechdoms, Wortcunning and Starcraft of early England, edited by* Cockayne. London 1864. Vol. 1, p. 219, 235, 237, 281, 293. — *Popular Names of British plants.* London 1870.

[2]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi.* 1500. Fol. 40.

[3]) Auf Kalms Veranlassung wurde die Pflanze nach dessen Rückkehr nach Schweden, zu Ehren des ihm im Jahre 1749 in Quebec bekannt gewordenen französischen Arztes und Pflanzenfreundes Dr. Gaulthier, von Linné *Gaultheria procumbens* genannt. Kalm, der die Pflanze in demselben Jahre in Herbarium-Exemplaren von John Bartram in Philadelphia erhalten hatte, hielt sie mit diesem für eine *Trientalis.* (Peter Kalms Reise nach dem nördlichen Nordamerika im Jahre 1748—1749. Göttingen 1754. Bd. 3, S. 283, 421, 477, 515 und 533.)

größere Nachfrage nach diesen Ölen. Für Wintergrünöl entstand diese besonders durch eine der ältesten und für mehr als ein halbes Jahrhundert erfolgreichsten Volksmedizinen in den Vereinigten Staaten, des im Jahre 1815 auf den Markt gebrachten „Swaim's *Panacea*"[1]), das stark mit Wintergrünöl aromatisiert war.

Für andere Zwecke scheint Gaultheriaöl damals noch nicht gebraucht worden zu sein. Die erste Erwähnung desselben in der Literatur findet sich in einem von dem Arzte Dr. Bigelow[2]) in Boston im Jahre 1818 herausgegebenen botanischen Werke, in dem das Gaultheriaöl als ein gangbarer Artikel der Apotheken genannt, sowie auch erwähnt wird, daß dieses Öl außer in *Gaultheria* auch in *Spiraea Ulmaria*, der Wurzel von *Spiraea lobata* und besonders in der Rinde von *Betula lenta* vorkommt. In Pharmakopöen fand das Öl zuerst Aufnahme in der der Vereinigten Staaten vom Jahre 1820. Der arzneiliche Gebrauch des Öls wurde aber erst allgemein, als im Jahre 1827 seine Verwendung zu dem genannten, damals volkstümlichsten Spezifikum von der medizinischen Gesellschaft in Neuyork bekannt gemacht war.[3])

War die Ähnlichkeit der ätherischen Öle der *Gaultheria procumbens* L. und der Rinde der *Betula lenta* L. schon vor dem Jahre 1818[2]) bekannt, so wurde die Identität ihres Hauptbestandteils wissenschaftlich erst im Jahre 1842 fast gleichzeitig durch Wm. Procter jr.[4]) in Philadelphia und von A. A. Th. Cahours[5]) in Paris nachgewiesen. Von der Zeit an wurde das Öl nicht mehr durchweg aus Wintergrün, sondern oftmals gemeinschaftlich aus diesem und Birkenrinde, oder nur aus dieser destilliert. Das Öl fand immer größere Verwendung als Aroma für pharma-

---

[1]) Dieses Mittel war eine Nachahmung des im Anfange des vorigen Jahrhunderts von dem Pariser Apotheker Boiveau mit großem Erfolge vertriebenen Geheimmittels *Rob de Laffecteur*. Ein Buchbinder Swaim in Philadelphia wurde im Jahre 1811 durch dieses Mittel geheilt, es gelang ihm, dessen Vorschrift zu erhalten, und er brachte es in ähnlicher Zusammensetzung und mit dem Ersatz von Sassafrasöl durch Gaultheriaöl in den Handel. (Pharm. Review **16** [1898], 179.)

[2]) Jacob Bigelow, *American Medical Botany*. Boston 1818. Vol. 2, p. 28.

[3]) Pharm. Review **16** (1898), 179. — Americ. Journ. Pharm. **3** (1831), 199.

[4]) Americ. Journ. Pharm. **14** (1842), 211. — Liebigs Annalen **48** (1843), 66.

[5]) Annal. de Chim. et Phys. III. **10** (1844), 327—358 und Liebigs Annalen **48** (1843), 60; **52** (1844), 327.

zeutische und kosmetische Präparate und als Arzneimittel[1]) und wurde ein bedeutender Handelsartikel.

Das Methylsalicylat wird als künstliches Wintergrünöl seit dem Jahre 1886 von der Firma Schimmel & Co. im Großen dargestellt und in den Handel gebracht. Es ist von der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten vom Jahre 1890 unter die offizinellen Arzneimittel aufgenommen worden.

Rosmarinöl.

Rosmarin war bei den Griechen und Römern[2]) und später bei den Arabern[3]) hoch geschätzt. Jene verwendeten den blühenden Rosmarin neben dem Lorbeer als Schmuckpflanze im Religions- und Heldenkultus. Da die Pflanze weder als Heilmittel noch anderweitig praktische Verwertung fand, so ist sie in der mittelalterlichen Literatur wenig berücksichtigt worden. Sie nimmt zuerst wieder eine hervorragende Stellung ein unter den im *Capitulare* Karls des Großen vom Jahre 812 zum Anbau empfohlenen 73 Nutzpflanzen und in dem im 12. Jahrhundert von Matthäus Platearius[4]) verfaßten Drogenverzeichnis.

Die ersten Angaben über die Destillation des Rosmarins befinden sich in den Schriften des Arnoldus Villanovus[5]) aus dem 13. Jahrhundert. Er destillierte, wahrscheinlich für arzneiliche Zwecke, Terpentinöl und Rosmarinöl. Ein weingeistiges Destillat beider oder nur des Rosmarins gelangte unter dem Namen „Ungarisches Wasser" als eins der ersten volkstümlichen Parfums zu jahrhundertelanger Berühmtheit.[6]) Raimund Lullus,[7])

[1]) New York Medical Record 22 (1882), 505. — Squibbs *Ephemeris* (New York) 3 (1892), 950.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. p. 424.

[3]) Ibn el Baitar, *Liber magnae collectionis simplicium alimentorum et medicamentorum.* Uebersetzt von Jos. Sontheimer. Stuttgart 1840. Bd. 1, S. 73.

[4]) Matthaei Platearii *Liber de simplici medicina.* In Choulants Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin etc. Leipzig 1841. S. 229.

[5]) Arnoldi Villanovi *Opera omnia.* Cap. *De vinis.* Veneti 1595. p. 589 bis 590.

[6]) Seite 33 und 71. — Sapata, *Mirabilia seu secreta medico-chirurgi* per D. Spleissium. Ulm 1696. p. 49.

[7]) *„Postquam singulorum individuorum dictorum lentissimo igne aquae destillatae fuerit, amoto priori recipiente aquam destillatam optime occlu-*

des Villanovus Schüler, beschreibt in seinen Schriften die Destillation des Rosmarinöls noch genauer.

Rosmarinöl war daher eins der im Mittelalter viel gebrauchten und in den Schriften oft genannten destillierten Öle. Es wird in dem Index des Kompendiums von Saladin[1]) zu Ende des 15. Jahrhunderts und in den Werken von Brunschwig,[2]) Ryff,[3]) Gesner,[4]) Porta[5]) und anderen beschrieben und in Apotheker- und Spezereitaxen des 15. Jahrhunderts erwähnt. In mehreren Destillier- und Arzneibüchern des 14. und 15. Jahrhunderts ist auch ein empyreumatisches Rosmarinöl aufgeführt worden.[6])

Eine der ersten Untersuchungen des Rosmarinöls ist die von dem Pariser Apotheker Cl. J. Geoffroy[7]) im Jahre 1720. Ein Jahrhundert später wurde es gründlicher von Th. de Saussure[8]) und im Jahre 1837 von R. Kane[9]) untersucht. Cartheuser[10]) ermittelte um das Jahr 1734 die Ausbeute an Öl.

Der sogenannte Rosmarincampher wurde zuerst von Joh. Kunkel[11]) in Berlin im Jahre 1685 und ein Jahrhundert später

---

sam servabis et annexo altero recipiente augebis ignem ut deinde destillet oleum cujusque, quod proiicias, quia nihil valet, excepto eo quod e rore marino extraxeris, quod servabis, cum in se aliquid virtutis contineat." Raimundi Lulli *Experimenta novissima.* In Magnets *Bibliotheca chemica curiosa.* Genevae 1702. Vol. 1, fol. 829.

[1]) Saladini Asculani *Compendium aromatariorum.* Venet. 1488. Index.

[2]) Siehe S. 42 und 51.

[3]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. 1545. S. 186.

[4]) S. 54. — Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. S. 226, 249, 273.

[5]) Joh. Bapt. Portae *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* p. 385.

[6]) Christ. Lindner, *De oleis destillatis empyreumaticis.* Dissertatio, Francofurti ad Viadrum. 1744.

[7]) Mémoires de l'Académie des sciences de Paris. 1721. p. 163.

[8]) Annales de Chim. et de Phys. II. 13 (1820), 278.

[9]) Transact. of the Royal Irish Acad. 18, 135. — Journal f. prakt. Chem. 15 (1838), 156.

[10]) Fr. Cartheuser, *Elementa Chymiae dogmatico-experimentalis, una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. II. p. 83 und 106.

[11]) Joh. Kunkel, Probierstein. Fünf curiose chymische Tractatlein nebst einer Vorrede. Frankfurt a. d. O. und Leipzig 1721. S. 397. „Mein gnädigster Kurfürst hat mir einsten des alten verstorbenen Thurnhäusers Apothek geschenkt, darinne noch viele *Olea destillata* seynd, die noch so frisch, als wenn sie diese Stund destilliret wären. Darunter ist ein Gläslein mit *oleo Anthos,* darinne ein Sal angeschossen ist."

(1785) von Arezula[1]) in Cadix beobachtet. Proust stellte ihn im Jahre 1800 dar.[2])

Lavendel- und Spiköl.

Die Destillate der verschiedenen Lavendelarten sind von alters her mit dem Namen Spiköl bezeichnet worden. Erst seit Ende des 16. Jahrhunderts begann man eine Unterscheidung zwischen Spiköl und Lavendelöl zu machen.[3])

Im Altertum dürfte hauptsächlich die in den Küstenländern des Mittelländischen Meeres einheimische, durch ihre aromatischen, violettroten Blütenbüschel ausgezeichnete *Lavandula Stoechas* L. zur Gewinnung von Spiköl benutzt worden sein.

Das in den Schriften des Dioscorides,[4]) Plinius,[5]) Scribonius Largus[6]) und anderer Zeitgenossen erwähnte Spik- oder Stöchasöl[7]) ist wohl nur fettes, aromatisiertes Öl gewesen, wie Rosen- und Nardenöl und andere im Altertum gebräuchliche wohlriechende Öle.[8])

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die griechischen Kolonisten, die Phokäer aus Kleinasien, die um das Jahr 600 v. Chr. die Küsten des jetzigen Golfs von Lyon besiedelten und Marseille gründeten, mit anderen Pflanzen ihrer Heimat auch die *Lavandula Stoechas* mitbrachten und in den südfranzösischen Küstenländern einführten, von wo sie sich bald auch über Spanien

---

[1]) S. 80. — Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789. p. 8.

[2]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 8 II. (1800), 221.

[3]) F. de Gingins-Lassaraz, *Histoire des Lavandes.* Genève et Paris 1826.

[4]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15, 17, 35, 40, 62, 508, 542.

[5]) Plinii *Naturalis Historiae* libri 37.

[6]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. Leipzig 1887. p. 72. Meyer, Geschichte der Botanik. 1855. Bd. 1, S. 33.

[7]) Die im Altertum gebräuchliche *Lavandula Stoechas* wurde wohl einer vermeintlichen Geruchsähnlichkeit halber mit dem als Räuchermittel und Spezerei ebenfalls geschätzten Rhizom der Valerianacee *Nardostachys Jatamansi* D. C. verwechselt. Diese wurde *Nardus indica,* jene *Spica Nardi* und im Mittelalter *Nardus italica,* auch *Nardus celtica* genannt. Ihre Blüten waren in Arzneibüchern als *Flores stoechados arabicae* aufgeführt. (Camerarius, *Hortus medicus et philosophicus.* Francofurti 1588. p. 164.) Siehe auch Nardostachys.

[8]) S. 40, 147 und 208.

verbreitete. Allem Anscheine nach wurde dort die *Stoechas* neben der Spike (*Lavandula Spica*) im Mittelalter mehr gebraucht als die erst später benutzten *Lavandula vera* und *Lavandula latifolia.*[1]) Auch der Name *Lavandula* stammt aus dem späteren Mittelalter und aus Italien.

Die Spike, zuweilen auch Narde genannt, wurde schon im frühen Mittelalter von Ärzten der Alexandrinischen Schule gebraucht. In abendländischen Arzneibüchern wurde sie zur Herstellung eines Augenmittels von der Äbtissin Hildegard[2]) empfohlen. Auch dienten die Spiken- oder Nardenblumen schon im 14. Jahrhundert zur Füllung aromatischer Ruhekissen für Gesunde und Kranke.[3]) Brunschwig erwähnt Spike als eine allgemein bekannte Pflanze.[4])

Das destillierte Spiken- oder Nardenöl ist wohl schon im 15. Jahrhundert bekannt gewesen. Es ist außer dem Cedern-(Terpentin)öl das einzige destillierte Öl, welches Hieronymus Brunschwig in seinem Destillierbuche vom Jahre 1500 als *Oleum de Spica* aus dem Lande „Provinz" (Provence) erwähnt hat.[5]) Auch Saladin nannte zu Ende des 15. Jahrhunderts destilliertes Nardusöl.[6])

Valerius Cordus führt in seinem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 nur drei destillierte Öle an: Terpentinöl, Wacholderbeeröl und Spiköl.[7]) Ryff beschrieb in seinem etwas früher verfaßten Destillierbuche die Destillation von „Spik und anderen fürnemen Olen" und fügte die Angabe hinzu, daß „das Spiken- oder Lavendelöl gemeygklich aus der Provinz Frankreich ge-

---

[1]) M. Platearius, *Liber de simplici medicina.* (*Circa instans*) in Choulant, Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medizin. 2. Aufl. Leipzig 1841. p. 299.

[2]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855. p. 1140 und 1143.

[3]) Douet d'Arcq, *Comptes de l'Argenterie des rois de France.* 1874. Vol. 2, p. 148.

[4]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 72.

[5]) *Ibidem,* fol. 72. — Siehe S. 43.

[6]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Venet. 1488. Index.

[7]) *Dispensatorium Noricum.* Autore Valerio Cordo. Editio Paris 1548. p. 439. *„Ex majori lavendula quae spica vocatur, apud nos majoribus sumptibus fit quam in Gallia Narbonensi, ideo potius emendum est a mercatoribus qui illud e Gallia afferunt."*

bracht wird in kleinen glässlin eingefaßt und theuer verkaufft."[1]) Im 16. Jahrhundert wurden die Lavendelarten auch schon in Deutschland[2]) und England[3]) kultiviert.

Conrad Gesner gebrauchte nur noch den Namen Spiköl und beschrieb die Destillation der Spikblumen,[4]) während Giov. Bapt. Porta[5]) zu Ende des 16. Jahrhunderts auch die Destillation der Lavendelblüten schilderte und die Vorzüge des Öles des französischen Lavendels besonders hervorhob.

Über die Gewinnungsweise des französischen Spik- resp. Lavendelöls enthält ein Werk des Direktors der Laboratorien der Pariser Civilhospitäler Joh. Frances Demachy[6]) vom Jahre 1773 eine interessante Angabe, welche wesentlich noch mit der auf S. 51 erwähnten Darstellung des Öles übereinstimmt.

---

[1]) Gualtherus Ryff, New gross Destillirbuch. Fol. 186. — Siehe Seite 51.

[2]) Conrad Gesner, *De Hortis Germaniae liber recens.* Argentorati 1561. fol. 264.

[3]) *Meddygon Myddfai.* Edit. John Pughe. Llandovery 1861, p. 287.

[4]) „Die Blümlein der Spiken oder des Lavanders solt du eine kurze zeyt lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein wasser in einem Alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an eine warme statt an die Sonnen so treybt für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlin und dasselbe fleiyssig behal im einer gläsinen gutteren (Flasche) wohl vermachet und verstopfet." *Thesaurus* Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. Zürich 1555. S. 222.

[5]) Giov. Batt. della Porta, *Magiae naturalis libri viginti. Liber de destillatione.* Romae 1567. fol. 87. „*. . . e spica fragrantior excipitur, est illud quod ex Gallia provenit.*" — *Ibidem.* p. 54 und 78: „*tanta odoris fragrantia ut omnes flores odoris jucunditate provocet.*"

[6]) „Dieses Öl, welches fast ebenso gemein ist, als das Terpentinöl, mit dem es fast alle Schriftsteller verwechseln, oder in Verdacht gestanden haben, es werde damit verfälscht, wird auf freiem Felde von Schäfern und anderen Hirten in Languedoc und Provence verfertigt."

„Wenn die Gattung Lavendel, wilder Lavendel oder *Aspic* genannt, welcher auf Hügeln und Wiesen dieser Provinzen häufig wächst, in Blüte ist, gehen die Schäfer zur Stadt um bei den Kaufleuten, die mit dem Öle handeln, eine grosse kupferne Blase mit verzinntem Hute, und einem etwas hohen Dreifuß zu holen. Sie lagern sich in einer Wiese neben einem Bache und destilliren das Spiköl folgender Gestalt. Sie schneiden die blühenden Spitzen der Spike ab, füllen die Blase damit, gießen Wasser hinzu, setzen den Hut dicht auf, zünden mit trockenen Kräutern ein gutes Feuer unter dem Dreifuss, und fangen in einer grossen gläsernen Flasche dasjenige auf, was strählings herüber läuft. Wenn sie herüber gezogen haben, was die Erfahrung ihnen gelehrt hat, wieviel die Ladung einer Blase giebt, so leeren sie sie aus, füllen mit frischen Blumen und fangen wieder an zu destillieren. Sie tun dies

In Arzneibüchern ist *Oleum spicae* schon im 13. Jahrhundert genannt worden,[1]) hat aber erst in der ersten Ausgabe des *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1543 Aufnahme gefunden; in der Ausgabe vom Jahre 1589 ist neben diesem und anderen ätherischen Ölen auch *Oleum lavandulae* aufgeführt. Die *Pharmacopoea Augustana* von Adolphus Occo enthält bis zur Ausgabe vom Jahre 1613 nur *Oleum spicae*, erst von da an außerdem noch *Oleum lavandulae*.

Spiköl ist in den ältesten Arzneiverzeichnissen und Taxordnungen deutscher Städte aufgeführt, daneben findet sich *Oleum lavandulae* erst in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582.[2])

Die Angaben von Demachy und anderen Schriftstellern seiner Zeit stimmen mit den Behauptungen späterer Autoren, daß das im 18. Jahrhundert im Handel befindliche Spiköl wohl durchweg ein Destillat oder Gemisch von Terpentin- und Lavendelöl war, überein.[3])

Die Ausbeute an Öl bei der Destillation von Spik- und Lavendelblüten scheint zuerst von W. Lewis[4]) und Friedr. Cartheuser[5]) ermittelt worden zu sein. Der sogenannte „Lavendel-

---

von Ort zu Ort bis die Blütezeit vorüber ist. Sie füllen das abgesonderte Öl in lederne Schläuche. Wenn der Sommer vorüber ist, kommen die Destillateure zur Stadt, überliefern ihren Apparat dem Eigentümer und verkaufen ihm zu sehr mässigem Preise die Frucht ihrer Nebenstunden, welcher reiner Profit für sie ist. Sie lassen zuweilen absichtlich Wasser im Öle, was man ihnen für Öl bezahlen würde, wenn man nicht die Vorsicht brauchte, die Schläuche einige Tage aufgerichtet liegen zu lassen, ehe man das Öl ausfüllt; öffnet man nun, so kommt das Wasser zuerst heraus."

„Dieses Öl ist im Geruche nicht eins der feinsten, dennoch aber vom Terpentinöle durch eine gelbliche Farbe und seinen Lavendelgeruch verschieden. Die Firnißmaler brauchen viel davon."

J. F. Demachy, *L'art du destillateur des eaux fortes.* Paris 1773. Deutsche Ausgabe „Laborant im Grossen" von Samuel Hahnemann. Leipzig 1784. Bd. 1, S. 250.

[1]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher des 12. und 13. Jahrhunderts. In den Sitzungsberichten der Wiener Akad. der Wissensch. 1863. Bd. 42. S. 124.

[2]) Register aller apothekischen Simplicien und Compositen, so in den beiden Messen zu Frankfurt a. M. durch die Materialisten, Kauffleut, Wurzelträger, Kräutler, auch durch die Apotheker daselbst verkaufft werden. 1582.

[3]) Dulk, Commentar zur *Pharmacopoea Borussica.* 3. Aufl. 1833, Bd. 1, S. 643.

[4]) Wm. Lewis, *The new Dispensatory.* London 1746.

[5]) F. Cartheuser, *Elementa chymicae dogmatico-experimentalis.* Halae 1736. Vol. 2, p. 133 und 149.

campher" wurde von Arezula[1]) um das Jahr 1785 und von Proust im Jahre 1800 beobachtet. Die ersten Untersuchungen des Lavendelöls sind von Th. de Saussure[2]) ausgeführt worden.

Salbeiöl.

Salbei scheint schon zur Zeit der Römer als Arzneipflanze in Ansehen gestanden zu haben[3]) und war unter den von Karl dem Großen zum Anbau empfohlenen Pflanzen.[4]) In dem Destillierbuche Brunschwigs vom Jahre 1500 ist für die Destillation des Salbeiwassers ein Unterschied zwischen großer und kleiner Salbei gemacht[5]) und es wird in ihm auch das Kunigundenkraut (*Eupatorium*) als wilde Salbei bezeichnet und zur Destillation vorgeschrieben.[6])

Das destillierte Salbeiöl[7]) ist zuerst in den Taxen der Stadt Worms vom Jahre 1582 und von Frankfurt vom Jahre 1587 erwähnt und in das *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen worden. Die Destillation des Öles ist um das Jahr 1688 von Begnini[8]) beschrieben, und die Ausbeute der Blätter an ätherischem Öle wurde von Wedel[9]) im Jahre 1715 und von Friedrich Cartheuser[10]) um das Jahr 1732 ermittelt. Cl. J. Geoffroy beobachtete im Jahre 1720 in dem Öl ein auskristallisiertes Stearopten, das er Salbeicampher nannte;[11])

---

[1]) Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789.

[2]) Annal. de Chim. et Phys. **4** (1790), 318; **13** (1792), 273; **49** (1804), 159.

[3]) Theophrasti *Historia plantarum.* Liber 6, Cap. 2. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 381. Vol. 2, p. 510.

[4]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Anno 812. Uebersetzt und erläutert in Fühlings Landwirtschaftlicher Zeitung. Aprilheft 1878. S. 241—260.

[5]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 103.

[6]) *Ibidem,* fol. 117.

[7]) Siehe S. 36.

[8]) Johannis Begnini *Tyrocynium chymicum.* In Joh. Hartmannii *Opera omnia medico-chymica congesta atque pluribus aucta* a Conrado Johrenio. Francofurti ad Moenum. 1690. Vol. III. p. 27.

[9]) Wedel, *Dissertatio de Salvia.* Jenae 1715.

[10]) Cartheuser, *Elementa chymiae dogmatico-experimentalis, una cum synopsi Materiae medicae selectioris.* Halae 1736. Vol. 2, p. 87.

[11]) *Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris.* 1721. p. 163.

dieses wurde im Jahre 1789 von Arezula[1]) in Cadix nochmals beobachtet und beschrieben.

Die erste Untersuchung der Salbeiblätter scheint Illisch[2]) in Riga im Jahre 1810 gemacht zu haben, während das Salbeiöl zuert im Jahre 1829 von Herberger[3]) und im Jahre 1841 von F. Rochleder[4]) untersucht worden ist.

Melissenöl.

Ihres Wohlgeruches halber wurde die Melisse schon von den Griechen, Römern und Arabern[5]) und auch im Mittelalter in Italien, Deutschland[6]) und Skandinavien[7]) angepflanzt.

Zur Zeit der destillierten Wässer vom 15. bis 17. Jahrhundert war das Melissenwasser ein gangbarer Artikel. Das Melissenöl scheint erst um die Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gekommen zu sein. Es findet sich zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 erwähnt.

Wie ein Rosmarindestillat im 16. Jahrhundert ein Vorläufer der *Eau de Cologne* des 18. und 19. Jahrhunderts war, so war ein wohlriechendes Destillat von Melisse, Citronenschale und Lavendel im 17. Jahrhundert und später ein sehr beliebtes Parfüm und Erfrischungsmittel. Es wurde von Karmeliter-Mönchen in Paris im Jahre 1611 eingeführt und erlangte als Karmelitergeist, *Eau des Carmes*, großen Ruf.[8]) Später wurde das weingeistige Destillat als *Spiritus Melissae compositus* in die Arzneibücher aufgenommen.

---

[1]) Arezula, *Resultado de las experiencias hechas sobre el alcanfor de Murcia con licencia.* Segovia 1789, p. 8.

[2]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 20 II. (1811), 7.

[3]) Buchners Repert. f. d. Pharm. 34 (1830), 131.

[4]) Liebigs Annalen 44 (1842), 4.

[5]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. S. 453. — Platearius, *Circa instans.* Edit. Choulant. 1841. Vol. 1, p. 299. — Macer Floridus, *De viribus herbarum* etc. 1832. Editio Choulant, p. 64. — Plinii *Naturalis historiae* libri 37. Lib. XX, 45; Lib. XXI, 86. Editio Littré, 1877. Vol. 2, p. 18 u. 66. — Varro, *De agricultura,* Lib. III, 16. Editio Nisard, p. 149. — Meyer, Geschichte der Botanik. Bd. 1, S. 362.

[6]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561. Fol. 267b.

[7]) Henrik Harpestreng, *Danske Laegebok.* Kopenhagen 1826. p. 118.

[8]) Siehe Seite 71.

Frühere Untersuchungen des Melissenöls sind von Schultz[1]) im Jahre 1739, von Friedr. Hoffmann[2]) um nahezu dieselbe Zeit und von Dehne[3]) im Jahre 1779 gemacht worden.

Dostenöl.

Der Dosten gehörte schon im Altertum zu den Gewürzpflanzen.[4]) Die in der Lutherschen Bibelübersetzung gebrauchte Bezeichnung „Ysop" galt nicht für *Hyssopus*, sondern für *Origanum*.[5]) Das ätherische Öl desselben wurde im späteren Mittelalter gebraucht und ist in den deutschen Taxen des 16. Jahrhunderts aufgeführt.

Thymianöl.

Thymian war als Küchengewürz schon im Altertum bekannt und in Gebrauch.[6]) Theophrast, Dioscorides, Plinius und Columella[7]) erwähnen Thymian und unterscheiden ihn vom wilden Thymian oder Quendel (*Thymus Serpyllum* L.), während im Mittelalter eine bestimmte Sonderung zwischen beiden nicht bei allen Schriftstellern bestanden zu haben scheint. Wohl aus diesem Grunde bezeichnete Valerius Cordus[8]) den Thymian als *Thymus nostras*.

Obwohl Thymian in der Heilkunde immer nur eine unbedeutende Verwendung gefunden hat, findet er sich, wie das daraus destillierte Öl, seit dem 16. Jahrhundert als offizinell in den meisten Arzneibüchern und in den Apotheker- und Spezereitaxen.

---

[1]) Schultz, *Dissertatio de Melissa*. Halae 1739.

[2]) Fried. Hoffmanii *Observationum physico-chemicarum selectiorum*. Halae 1722—1736. Lib. III, p. 19.

[3]) Crells Chemische Annalen 3 (1780), 29.

[4]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber*. Veneti, 1591. Cap. 20. — Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel 1829. Vol. 1, p. 374. — 1. Könige Kap. 4, V. 33. — 2. Mose Kap. 12, V. 22. — 3. Mose Kap. 14, V. 4. — 4. Mose Kap. 19, V. 6 und 18.

[5]) Rosenmüller, Handbuch der biblischen Altertumskunde. 1830. Bd. 4. S. 108.

[6]) Offenbarung Johannis, Kap. 18, V. 13.

[7]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 385. — Plinii *Naturalis historiae* libri 37. Lib. XXI, 31. — Columellae *De re rustica*. Editio Nisard. 1877. p. 446.

[8]) Val. Cordi *Historiae plantarum*. Editio C. Gesneri. Argentorati, 1561. p. 136.

Das Öl war ins *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgenommen.

Der Thymiancampher (Thymol) wurde zuerst von Caspar Neumann[1]) im Jahre 1719 und von Friedr. Cartheuser[2]) im Jahre 1754 beobachtet und von Lallemand[3]) im Jahre 1853 untersucht und Thymol genannt.

Menthaöle.

Verschiedene Minzarten, deren botanische Abstammung nicht mehr festzustellen sein dürfte, waren schon im Altertum bekannt und wurden als Küchengewürz[4]) und zum Teil wohl auch als Heilmittel schon von den Ägyptern,[5]) Hebräern[6]) und den Römern[7]) gebraucht. Ähnliche Verwendung scheinen die Minzen bei den alten Deutschen gefunden zu haben. Unter den 73 nützlichen, zum Anbau empfohlenen Pflanzen des im Jahre 812 erlassenen *Capitulare* Karls des Großen[8]) sind drei Minzen genannt, unter diesen auch „*Mentha Menthastrum* und *Sisymbrium*", wahrscheinlich wirkliche Menthaarten (*Mentha crispa*).[9]) In den Schriften der Äbtissin Hildegard vom Jahre 1160 sind „*Bachmyntza, Myntza major, Rossmyntza* und *Römische*

---

[1]) Philosophic. Transactions of the Royal Soc. of. London. 1724, 1725, 1733, 1734. — *Chymia medica dogmatico-experimentalis* 2, 282, und *Lectiones chymiae de salibus alcalinofixis et de camphora.* Berlin 1727. p. 135—137.

[2]) Cartheuser, *De sale volatile oleoso solido in oleis athereis nonnunquam reperto.* Dissertatio. Francofurto 1774. — Cartheuser, *Materia medica.* Vol. 2, p. 115.

[3]) Journal de Pharm. et Chim. III. **24** (1853), 274; Compt. rend. **37** (1853), 498.

[4]) Prosper Alpinus, *De plantis Aegypti liber.* Veneti 1591. Cap. 42, p. 61.

[5]) G. Schweinfurth, Ueber Pflanzenreste aus altägyptischen Gräbern, in Berichte der deutsch. botan. Gesellschaft **2** (1884), 366.

[6]) Evang. Matthaei Kap. 23, V. 23. — Evang. Lucae Kap. 11, V. 42.

[7]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. p. 383. — Plinii *Naturalis historiae libri.* Lib. 19, cap. 8: „*Grato mentha mensas odore percurrit in rusticis dapibus.*" Lib. 20, cap. 14: „*Menthae ipsius odor animum excitat, et sapor aviditatem in cibis; ideo embammatum misturae familiaris.*" — Columellae *De re rustica,* Lib. XI, 3. Editio Nisard, „*Les agronomes Latins*". Paris 1877. p. 445.

[8]) *Capitulare de villis et cortis imperialibus.* Uebersetzt und erläutert von A. Thaer. In Fühlings Landwirtschaftl. Zeitung. Aprilheft 1878. S. 241—260.

[9]) Meyer, Geschichte der Botanik. 1856. Bd. 3, S. 406.

Myntza" erwähnt.[1]) In dem aus dem Anfange des 15. Jahrhunderts stammenden Gothaischen Arzneibuche[2]) ist auch „Crusemynte" angeführt.

Wie damals jeder erkennbare, feste Unterschied zwischen den willkürlich bezeichneten Minzen fehlte, so sind auch verschiedene Minzarten ohne nähere Charakterangaben in den Destillierbüchern des 15. und 16. Jahrhunderts für die Bereitung destillierter Wässer gebraucht worden.[3]) Auch die in den Taxen und älteren Arzneibüchern aufgeführten Minzöle lassen auf eine Unsicherheit der Herkunft von bestimmten Arten schließen. So gibt z. B. die Berliner Taxe vom Jahre 1574 nur *Oleum menthae* an, die Frankfurter vom Jahre 1582 *Oleum menthae, Oleum polemii* und *Oleum pulegii.*

Pfefferminzöl.

Ob unter den im Mittelalter gebrauchten Minzen die heutige Pfefferminze war, läßt sich nicht mehr ermitteln. In dem ältesten deutschen Destillierbuche, dem *Liber de arte destillandi* vom Jahre 1500,[4]) sind für die Destillation arzneilich gebrauchter Wässer *Mentha aquatica, Mentha rubra, Mentha balsamica, Mentha sarracenica* und *Mentha crispa* als wohl unterschiedene Arten, indessen ohne jedwede Charakterisierung angegeben. Ob diese Arten mit den heute benutzten teilweise übereinstimmen, ist ebenfalls nicht sicher bekannt. Die einzigen bisher ermittelten, mehrere Jahrhunderte alten Exemplare von *Mentha piperita* befinden sich im Herbarium des British Museum in London. Sie hatte der englische Naturforscher John Ray im Jahre 1696 aus der Grafschaft Hertfordshire im südlichen England erhalten und als *Mentha palustris, „Peper Mint"*, beschrieben.[5]) Die gut konservierten Pflanzen stimmen in allen wesentlichen Merkmalen mit

---

[1]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne. 1855. S. 1161.

[2]) Karl Regel, Das mittelhochdeutsche Gothaer Arzneibuch. Gotha 1873. S. 21.

[3]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 75b. — Val. Cordus, *Dispensatorium Noricum.* Editio Parisiis. 1548. p. 77. 284, 285, 378, 381, 418, 419, 432. — Gesner, *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561.

[4]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 75.

[5]) John Ray, *Historia plantarum.* London 1704. Vol. III, p. 284.

der noch jetzt in Mitcham in der Grafschaft Surrey unweit London kultivierten Pfefferminze überein.[1]) Die Kultur der Pfefferminze in Mitcham scheint um die Mitte des 18. Jahrhunderts begonnen zu haben und war am Ende des Jahrhunderts schon bedeutend; indessen wurde die Destillation des Pfefferminzöles bis zum Jahre 1805 nicht in Mitcham, sondern in London betrieben.[2])

Die englische Pfefferminzindustrie erreichte ihren Höhepunkt um das Jahr 1850, von wo an die amerikanische Konkurrenz einen bemerkbaren Rückgang der Produktion in England herbeiführte.[3])

Auf dem Kontinent scheint die Pfefferminze zur Öldestillation nicht früher als in England kultiviert worden zu sein. Sie wurde nach Angabe des Botanikers David Gaubius in Leiden um das Jahr 1770 in der Nähe von Utrecht für diesen Zweck angebaut. Dieser erwähnt auch schon den aus dem Öle durch Abkühlung gewonnenen „*Camphora europaea menthae piperitidis*" (Menthol).[4]) Inzwischen war auch die Bestimmung der Pflanze als *Mentha piperita* durch Linné erfolgt.

Um diese Zeit wurde die Pfefferminze auch schon in Deutschland kultiviert und wurde nach dem Vorgange der Londoner Pharmakopöe, welche sie im Jahre 1721 als „*Mentha piperitis sapore*" aufgenommen hatte, in Arzneibüchern und botanischen Werken berücksichtigt. Zur besseren Kenntnis in Fachkreisen scheint eine Abhandlung über die Pfefferminze von Knigge beigetragen zu haben.[5])

Die älteste Pfefferminzkultur hat Japan besessen. Sie soll schon vor Beginn der christlichen Zeitrechnung ihren Anfang genommen haben, und selbst Menthol *(Hakuku, Hakka)* soll nach Flückiger dort nahezu ebensolange gewonnen worden und als Heilmittel in Gebrauch gewesen sein.[6]) Die Worte *Hakuku* und *Hakka* bedeuten jedoch nach Naojiro Inouye[7]) nicht

---

[1]) Flückiger, Pharmakognosie. III. Aufl. 1891. S. 726.

[2]) Lysons, *Environs of London.* 1800. p. 254.

[3]) Chemist and Druggist 1891, 405.

[4]) Hieronymi Davidii Gaubii *Adversariorum varii argumenti liber unus.* Leidae 1771. p. 99—112.

[5]) Knigge, *De mentha piperitide commentatio. Dissertatio.* Erlangae 1780.

[6]) Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 726.

[7]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1908, Anhang.

Menthol, sondern Pfefferminze. In dem ältesten medizinischen Werke Japans, dem *Daiso-Rui-Shu-Ho* (806—809) ist Pfefferminze noch nicht aufgeführt. Die Pflanze wird jedoch in dem von Tamba Yasuyori i. J. 984 zusammgestellten *Shin-J-Ho* unter der Bezeichnung *Megusa* (*Me* = Auge, *gusa* = Kraut) erwähnt, weil ein Augenwasser daraus dargestellt wurde. Wann Pfefferminzöl in Japan zuerst destilliert worden ist, ist unbekannt. Der Export des Öles hat erst im Jahre 1873 begonnen.

Poleiöl.

Als Polei ist in Europa *Mentha Pulegium* L. (*Pulegium vulgare* Mill.), von der es auch eine Anzahl von Bastarden gibt, seit dem Mittelalter und vielleicht schon früher[1]) arzneilich in Gebrauch gewesen.[2]) Das destillierte *Oleum pulegii* war schon in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 erwähnt und scheint, wie die Pflanze und ihre Destillate, im 16. und 17. Jahrhundert arzneilich verwendet worden zu sein.

Basilicumöl.

Basilicumöl scheint seit der Mitte des 16. Jahrhunderts in Gebrauch gewesen zu sein. Es ist in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 unter den ätherischen Ölen aufgeführt. Destilliertes Basilicumwasser wurde schon im 15. Jahrhundert angewendet.[3])

Baldrianöl.

Baldrian war schon im Altertum unter dem Namen *Phu* bekannt und ist in älteren Schriften, so in denen des Dioscorides[4]) und Plinius beschrieben und später von Isaac Judaeus,[5])

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. S. 377.

[2]) Pfeiffer, Zwei deutsche Arzneibücher des 12. und 13. Jahrhunderts. Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wissensch. Bd. 42 (1863), II, S. 137. (Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß sich das dort und früher erwähnte Poleiöl auf Quendelöl von *Thymus Serpyllum* bezieht).

[3]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* fol. 27.

[4]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 20 u. 348.

[5]) Isaac Judaeus, *Opera omnia.* Lugduni 1545. Cap. 45. „*Fu, id est valeriana, melior rubra et tenuis.*“

Constantinus Africanus[1]) und anderen Schriftstellern des Mittelalters unter den Heilmitteln erwähnt worden. Beide gebrauchten zum ersten Male den Namen *Valeriana*. In einer Arzneimittelliste der ärztlichen Schule von Salerno werden *Phu, Amantilla* und *Valeriana* als identisch genannt.[2]) Im 11. Jahrhundert aber scheint nur noch der Name *Valeriana* in Gebrauch gewesen zu sein,[3]) wenngleich der Name *Phu* sich bis zum 15. Jahrhundert in der Literatur erhalten hat.[4])

Im Mittelalter muß der Geruch der Baldrianwurzel ziemlich beliebt gewesen sein, da sie zum Aromatisieren von Zimmern, Kleidern und Wäsche,[5]) wie die Wurzel der *Valeriana celtica* L. und der *Nardostachys Jatamansi* D. C. (*Nardus indica*) im Altertum verwendet wurde.[6]) Wie allgemein der Gebrauch der Wurzel besonders bei den Deutschen war, ergibt sich aus der großen Anzahl volkstümlicher Namen für sie, von denen schon die Äbtissin Hildegard[7]) im 12. Jahrhundert und Hieronymus Brunschwig[8]) zu Ende des 15. Jahrhunderts Verzeichnisse gaben.

In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts sind Vorschriften für Destillate der Baldrianwurzel mittels Wasser oder Wein enthalten.

Das destillierte Baldrianöl wurde von Friedr. Hoffmann, Herm. Boerhave und Cl. J. Geoffroy teils aus trockener, teils aus frischer Wurzel gewonnen und erwähnt.[9]) Später beschrieb auch Graberg in Braunschweig das Öl,[10]) und J. B. Trommsdorff

---

[1]) Steinschneider in Rohlfs Archiv für Geschichte der Medizin. 1879. S. 96. *„Fu, id est valeriana; naturam habet sicut Spica Nardi."*

[2]) S. de Renzi, *Collectio Salernitana. Alphita.* 1854. III, p. 271—322.

[3]) Cockayne, *Leechdoms, Wordcunning and Starcraft of Early England.* 1866. III. 6, 136.

[4]) Saladini *Compendium aromatariorum.* Bononae 1488. Index.

[5]) Turner, *New Herball.* 1568. Part 3, p. 76. — Langhams *Garden of Health.* 1633, p. 598.

[6]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Editio Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 7 und Vol. 2, p. 348. — Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 39 u. 107.

[7]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne, p. 1187.

[8]) Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. fol. 39.

[9]) Pfaff, System der *Materia medica.* Bd. 4 (1815), S. 172.

[10]) Lorenz Crell, Die neuesten Entdeckungen in der Chemie 6 (1782), 123.

untersuchte im Jahre 1808 die Wurzel[1]) und nannte im Jahre 1830 die in dem Destillationswasser enthaltene Säure Baldriansäure.[2])

Öl von Nardostachys Jatamansi.

Das Rhizom der im Himalayagebiete Nordindiens einheimischen, der Familie der *Valerianaceae* angehörenden *Nardostachys Jatamansi* D. C. (*Patrinia Jatamansi* Wallich) und *Nardostachys grandiflora* D. C. hat einen schwach an Moschus, stärker an Patchouli erinnernden Geruch. Dieser eigenartige Wohlgeruch fand im Altertum um so größere Wertschätzung, als die Wurzel ein beschränktes Herkunftsgebiet hatte. Sie diente besonders zur Herstellung parfümierter Fette für Salbung und Ölung und scheint als eins der kostbarsten Aromata gegolten zu haben.[3]) In späterer Zeit sind außerhalb Indiens andere aromatische Pflanzenteile zum Ersatz der indischen Narde *(Spikenarde)* in Gebrauch gekommen und nicht selten mit ihr verwechselt worden, vor allem die Moschuswurzel von *Ferula Sumbul* Hook. fil. und später die Wurzel der *Valeriana celtica* L.[4])

Der ursprüngliche Name war hebräisch *Nerd*, griechisch (von der Sanskritbezeichnung abstammend) νάρδος, ναρδόσταχυς, lateinisch *Nardus indica, Nardus spica, Spica Nardus*, arabisch *Senubol* (Ähre). Der Name wurde später bei den verschiedensprachigen Völkern wohl auf ähnliche oder andersartige Aromata übertragen, oder es wurden diese mit Narde verwechselt. Im

---

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 18 I. (1809), 3.

[2]) Trommsdorffs Neues Journ. der Pharm. 24 I. (1832), 134.

[3]) Hohe Lied Salomonis Kap. 1, V. 12; Kap. 4, V. 13, 14. — Ev. Marci Kap. 14, V. 3—5. — Ev. Johannis Kap. 12, V. 3—5. — Horatii carmina. Lib. IV, carm. 13, V. 16—17. Es war römischer Brauch, bei Festmahlen die Gäste nicht nur mit Blumen zu bekränzen, sondern auch mit Narde zu salben:

„Cur non sub alta vel platano, vel hac
Pinu jacentes sic temere, et rosa
Canos odorati capillos,
Dum licet, Assyriaque Nardo
Potamus uncti."

(Horatii *Carmina*. Lib. 2, carm. 11.)

[4]) Sir Wm. Jones, *On the Spikenard of the ancients* in *„Asiatic Researches"* in *Transactions of the Society instituted in Bengal, for inquiring into the history and antiquities, the arts, sciences and literature of Asia.* Calcutta 1789. Vol. 2. (London Edition p. 416.) — Roxburgh, *Additional remarks on the Spikenard of the ancients. Ibidem* vol. 4, p. 97.

ersten Jahrhundert der christlichen Zeitrechnung unterschied Dioscorides[1]) schon zwischen *Nardus indica, syrica* und *celtica* und verstand unter *„Phu“*[2]) wahrscheinlich teils Narde, teils Valeriana. Scribonius Largus[3]) erwähnte als ähnlich riechend *Nardus indica, Nardus celtica, Stoechas, Nardus italica, Spica Nardi* (auch für *Lavandula*-Arten gebraucht) und indisches Gras *(Andropogon*-Arten).[4])

In der mittelalterlichen Literatur wurde die ursprüngliche Narde nur noch einmal unter den kostbaren Räuchermitteln beim Einzuge des Kaisers Heinrich VI. in Rom erwähnt.[5]) In mittelalterlichen Destillier- und Arzneibüchern ist indische Narde nicht mehr genannt worden, mehrfach dagegen *Spica* und *Spikenard.*[6])

Alantöl.

Wasserdestillate der Alantwurzel wurden schon im Mittelalter arzneilich gebraucht.[7]) Das *„Oleum radicis helenii“* ist zuerst in der Frankfurter Taxe vom Jahre 1582 erwähnt.

Römisch-Kamillenöl.

Bei der Ähnlichkeit einiger *Anthemis-, Chrysanthemum-* und *Matricaria*-Arten ist es nicht mehr nachweisbar, welche davon von den Griechen und Römern kultiviert und gebraucht wurden, und welche Pflanze mit der Bezeichnung *Anthemis* in den Schriften des Dioscorides,[8]) Plinius, Tragus[9]) und anderer Schriftsteller gemeint ist. Nach Gesners[10]) Angabe kam

---

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15—17.

[2]) *Ibidem,* p. 20.

[3]) Scribonii Largi *Compositiones medicamentorum.* Editio Helmreich. Leipzig 1887. p. 72.

[4]) Siehe S. 109, 197.

[5]) Petrus D'Ebulo, *Carmen de motibus siculis.* Basiliae 1746. p. 23. — Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia.* 1879. p. 503.

[6]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 72. — Siehe S. 208, Note 4.

[7]) *Ibidem,* fol. 19.

[8]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. p. 482.

[9]) Hieronymus Tragus, *De stirpium maxime earum quae in Germania nostra nascuntur commentarium libri tres.* Argent. 1552. fol. 149.

[10]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561. Fol. 253.

die römische Kamille aus Spanien nach Frankreich und Deutschland. Größere Berücksichtigung und arzneilichen Gebrauch scheint sie zuerst in England gefunden zu haben, in dessen südlichen Teilen die *Anthemis nobilis* L. verbreitet ist und kultiviert wird. Auch im 16. und 17. Jahrhundert wurden die verschiedenen Kamillenarten von Schriftstellern und wahrscheinlich auch in der Praxis nicht genau auseinandergehalten.

Der in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebende Hieronymus Bock (Tragus)[1]) nannte die Pflanze *Chamomilla nobilis*, und der in der zweiten Hälfte desselben Jahrhunderts lebende Joachim Camerarius, welcher die Pflanze als Zierpflanze in den Gärten Roms gefunden hatte, bezeichnete sie zuerst als Römische Kamille.[2]) In den Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts scheint die gemeine Kamille vor der römischen so sehr bevorzugt zu sein, daß die letztere für arzneiliche Zwecke nicht oder nur wenig benutzt wurde, während sie in England fast ausschließlich als *Chamomile Flower* in Gebrauch war.

Destilliertes römisches Kamillenöl ist zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt vom Jahre 1587 neben *Oleum chamomillae vulgaris* angeführt.

Kamillenöl.

Die gemeine Kamille, *Matricaria Chamomilla* L., hat bei den Griechen und Römern arzneiliche Anwendung gefunden und ist in deren Literatur mehrfach erwähnt worden.[3]) Auch im Mittelalter wurden Kamillenblüten gebraucht und geschätzt. Brunschwig[4]) beschrieb ihre Destillation.

Das wegen seiner blauen Farbe auffallende destillierte Öl scheint seit der Mitte des 15. Jahrhunderts bekannt gewesen zu sein. Saladin erwähnt es in seiner Heilmittelliste,[5]) und der Arzt Joachim Camerarius[6]) in Nürnberg gewann es im Jahre

[1]) Siehe Anmerkung 9, Seite 209.

[2]) Flückiger and Hanbury, *Pharmacographia*. 1879. p. 384. — Camerarii *Hortus medicus et philosophicus*. Francofurti 1588. p. 39.

[3]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque*. Edit. Kühn-Sprengel. 1829. p. 482—483. — Plinii *Naturalis historiae libri*. Liber XXII, 26. Edit. Littré. Vol. 11, p. 82. — Palladii *De re rustica*. Editio Nisard. 1877. p. 608.

[4]) Hieronymus Brunschwig, *De arte destillandi*. 1500. Fol. 38.

[5]) Saladini Asculi *Compendium aromatariorum*. Venetii 1488. Index.

[6]) Camerarii *Hortus medicus et philosophicus*. Francofurti 1588. p. 39.

1588. Conrad Gesner[1]) und Porta[2]) destillierten das Öl unter Anfeuchtung der Blüten mit *Aqua vitae* (Spiritus).

In den Taxen ist destilliertes Kamillenöl zuerst unter dem Namen *Oleum matricariae* in denen der Stadt Berlin vom Jahre 1574 und der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 aufgeführt worden und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 als *Oleum chamomillae vulgaris* neben *Oleum matricariae*.

Die blaue Farbe des Kamillenöles schrieb man anfangs einem aus den Destilliergefäßen herrührenden Kupfergehalte zu, bis Simon Paulli und Christoph Herford in Kopenhagen im Jahre 1664 nachwiesen, daß das Öl auch bei der Destillation aus Glasgefäßen eine tiefblaue Farbe hat.[3])

Durch Dampfdestillation im großen ist Kamillenöl erst um das Jahr 1822 von dem Apotheker Franz Steer[4]) in Kaschau in Ungarn gewonnen worden.

Die erste Untersuchung von Kamillenöl machte Zeller[5]) im Jahre 1827.

Rainfarnöl.

Das destillierte Wasser der Rainfarnblätter und Blüten war im Laufe des 16. und 17. Jahrhunderts ein gangbares Arzneimittel.[6]) Das destillierte Öl ist zuerst in der Taxe der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1582 und in dem *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 genannt.

Die erste Untersuchung des Öles ist von J. Persoz[7]) im Jahre 1841 ausgeführt worden.

Wermutöl.

Wermut soll schon den Ägyptern im 16. Jahrhundert vor der christlichen Zeitrechnung bekannt gewesen sein.[8]) Auch im alten Testament[9]) ist die Pflanze mehrmals erwähnt worden.

[1]) Euonymi Philiatri Ein köstlicher theurer Schatz. 1555. p. 222.

[2]) Gio. Battistae Portae *De destillatione*. Romae 1608. p. 83.

[3]) Simonis Paulli *Quadripartitum botanicum de simplicium medicamentorum facultatibus, etc.* Argent. 1667. p. 425.

[4]) Buchners Repert. f. d. Pharm. 61 (1837), 85.

[5]) *Ibidem*, 25 (1827), 467.

[6]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500. Fol. 94.

[7]) Compt. rend. 13 (1841), 436; Journ. für prakt. Chem. 25 (1842), 55, 60.

[8]) Papyrus Ebers, Jahresbericht f. Pharm. 1880. 26. — Flückiger, Pharmakognosie. 1891. S. 686.

[9]) 5. Mose Kap. 29, V. 18. — Sprichwörter Salomos Kap. 5, V. 4. —

Ob die jetzige *Artemisia Absinthium* L. oder eine andere ähnliche Artemisiaart im frühen Altertum gebraucht und in späteren Schriften als Wermut übersetzt worden ist, läßt sich nicht entscheiden.

In der Literatur der Griechen und Römer hat Wermut selten Berücksichtigung gefunden, ist aber in den Schriften des Dioscorides erwähnt worden.[1]) Im 9. Jahrhundert ist Wermut als Heilmittel von Walafried Strabus[2]) und im 12. Jahrhundert von der Äbtissin Hildegard[3]) gepriesen worden. Von der Zeit an wurde er in Arzneibüchern hin und wieder genannt, fehlt aber in den meisten Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts, obwohl die Pflanze deren Verfassern bekannt[4]) und von Brunschwig destilliert worden war.[5])

Das destillierte Wermutöl war Porta[6]) um das Jahr 1570 bekannt, und es ist von ihm die blaue Farbe des Öles beschrieben worden. Das Öl wurde zuerst von Fr. Hoffmann in Halle untersucht und zu arzneilichem Gebrauche empfohlen.[7]) Später haben Cl. J. Geoffroy,[8]) Fr. Kunzemüller,[9]) Buchholz[10]) und Margueron[11]) das Öl untersucht. In den Taxen ist dasselbe zuerst in der der Stadt Frankfurt a. M. vom Jahre 1587 und im *Dispensatorium Noricum* vom Jahre 1589 aufgeführt worden.

Prophet Amos Kap. 5, V. 7 und Kap. 6, V. 12. — Jeremias Kap. 9, V. 15; Kap. 23, V. 15. — Klagelieder Jeremiae Kap. 3, V. 15 u. 19.

[1]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 367.

[2]) Walafridi Strabi *Hortulus. De viribus herbarum.* Editio Choulant. 1832. p. 147.

[3]) Hildegardis Abbatissae *Subtilitatum diversarum naturarum creaturarum libri novem.* Editio Migne *Patrologiae cursus completus.* 1855. p. 1172.

[4]) Conradi Gesneri *De Hortis Germaniae liber recens.* 1561. Fol. 243.

[5]) Hieronymus Brunschwig, *Liber de arte destillandi. De simplicibus.* 1500, fol. 112. — Brunschwig bezeichnete und unterschied die zur Destillation des Wermutwassers gebräuchlichen Arten als *Absynthium ponticum, Absynthium cretensis, Absynthium marinum.* — Siehe auch Murrays *Apparatus Medicaminum.* Göttingiae 1766. Vol. 1, p. 118.

[6]) Portae *De destillatione libri IX.* Romae 1608. p. 79.

[7]) Friedr. Hoffmannii *Observationum physico-chemicarum selectiorum libri.* Halae 1722. Lib. III. Observ. I, p. 9 et 355.

[8]) Mémoires de l'académie des sciences de Paris. 1721.

[9]) Crells Chem. Annalen 1784, 206.

[10]) Göttlings Almanach für Scheidekünstler und Apotheker 1785, 101.

[11]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 5 II. (1798), 202.

Costuswurzelöl.

Die schon bei den Griechen als κόστος bekannte Costuswurzel kommt von *Saussurea Lappa* Clarke. Sie war im Altertum als Spezerei und zur Bereitung eines dem Nardenöle ähnlichen Salbungsöles,[1]) sowie auch als Heilmittel hochgeschätzt. Dioscorides[2]) unterschied zwischen weißem arabischem, indischem und schwarzem syrischem Costus. Garcia[3]) erwähnt, daß Costus in Kleinasien, Syrien, Arabien und Persien gebraucht werde, daß er aber nur in Indien wachse. Nicht zu verwechseln mit der Costuswurzel ist die oft als *Costus dulcis* bezeichnete Rinde von *Canella alba*.

---

[1]) S. 208. — W. Heyd, Geschichte des Levantehandels im Mittelalter. 1879. Bd. 1. S. 90 und Bd. 2. S. 580. — Dymock, *Materia medica of Western India.* 1885. p. 449.

[2]) Dioscoridis *De materia medica libri quinque.* Edit. Kühn-Sprengel. 1829. Vol. 1, p. 15 u. 29.

[3]) R. Sigismund, Die Aromata. Leipzig 1884. S. 34.

Geschichte der Destillierweisen und der Destilliergeräte.

Ein kurzer geschichtlicher Rückblick auf die Genesis der Destillierweisen und der Destilliergeräte, von der primitiven „*Cucurbita*“, dem „*Alembic*“ und „*Berchile*“ bis zu den Dampf- und Vakuumapparaten unserer Zeit, gewährt nicht minder als die im vorigen Kapitel in Betracht gezogenen literarischen Dokumente einen Einblick in die allmähliche Entwicklung der Destillierkunst und der Gewinnungsweisen der destillierten Öle, sowie ein besseres Verständnis dafür, welch' lange und wechselvolle Bahn auch dieser scheinbar moderne Industriezweig bis zur jetzigen technischen und wissenschaftlichen Vollendung zu vollbringen hatte.

Bekanntlich galt am Anfange der Menschengeschichte das Feuer als etwas Übernatürliches, als ein von Prometheus aus der hehren Götterwelt auf die Erde gebrachter Götterfunke, den die Menschen von jeher im Religionskultus benutzt haben. Wurde das Feuer von den ältesten Stämmen der Perser als ein göttliches Element verehrt, so benutzten es die Chinesen im frühesten Altertum für die Entwicklung einer wenn auch primitiven, so doch bewundernswerten Industrie, und die Heilige Schrift berichtet in ihren ältesten Urkunden, daß Tubal-Kain „ein Meister in allerlei Erz- und Eisenwerk“ gewesen sei,[1]) und daß zur Erbauung des babylonischen Turmes Backsteine gebrannt worden seien.[2]) Nach der apokryphen Urkunde *Ayur-Vedas*[3]) wurden

---

[1]) 1. Buch Mose Kap. 4, V. 22.

[2]) 1. Buch Mose Kap. 11, V. 3.

[3]) Siehe Seite 17.

von den Indern schon frühzeitig nicht nur Schmelz- und Brennöfen, sondern auch Destillieröfen benutzt, und diese haben in der langen und hochentwickelten Kulturepoche der Ägypter vielfachen Gebrauch gefunden.

Von der Zeit der Araber an und durch das ganze Mittelalter hindurch galt die Erschließung der irdischen Stoffe und der pflanzlichen und tierischen Gebilde durch Schmelz-, Sublimier- und Destillieröfen als die edle und „subtile" Werktätigkeit des mehr als zehn Jahrhunderte fortbestehenden Trachtens nach der Auffindung des „Steins der Weisen". Dieser sollte nicht nur zur Verwandlung unedler Metalle in Gold, sondern auch zur Gewinnung einer „*Quinta essentia*" für die Wiederherstellung und Erhaltung der Gesundheit und für die Verlängerung des Lebens dienen. Die für diese hermetischen Künste und alchemistischen Zwecke im Laufe langer Zeiträume gebrauchten Feuerherde, Gefäße und Gerätschaften haben daher nicht nur an sich, sondern auch als wesentliche Hilfsmittel der Technik Wert. Sie gewähren eine interessante Illustration des von alters her und in mannigfacher Form durch alle Jahrhunderte fortbestehenden Bestrebens nach der Aufschließung und innersten Erkenntnis der Naturkörper durch mittelbare oder unmittelbare Einwirkung der Wärme in Schmelzöfen, in Sublimieröfen und in Destillieröfen. Die ersteren beiden dienten dem Suchen nach dem „*lapis philosophorum*", die letzteren mehr für die Auffindung der „*Quinta essentia*" aus organischen Gebilden. Als letzte Hypothese in dieser langen Epoche praktischer Bestrebungen und theoretischer Spekulation gestaltete sich die Doktrin vom Phlogiston, mit deren Beseitigung die Jahrtausende währenden Wunderlehren und Glaubenssätze über die elementare Natur der materiellen Gebilde der Erde am Ende des 18. Jahrhunderts zum Abschluß gelangten.

Die erste aus den Schriften des Altertums überkommene, allerdings wohl erst im Mittelalter bildlich dargestellte, sichere Angabe, welche auf eine Art primitiver Destillation schließen läßt, ist die Erwähnung der Gewinnungsweise von Cedernöl, *πισσέλαιον* (Terpentinöl?), in den Schriften des Herodot, Dioscorides und Plinius.[1]) Es soll aus dem Harze durch Aus-

---

[1]) Herodoti *Historiae.* Lib. II, 85. — Dioscorides, *De materia medica.* Lib. I. 34, 39, 80. — Plinius, *Historia naturalis.* Lib. 15, cap. 6—7

kochen in Wasser in einem offenen, tönernen Kessel in der Weise gewonnen worden sein, daß über quer darüber gelegte Holzstäbe Schichten von Wolle ausgebreitet wurden, in welchen sich die aufsteigenden Dämpfe verdichteten (Fig. 4). Die Wolle wurde von Zeit zu Zeit durch frische ersetzt und die gesättigte durch Ausdrücken mit den Händen ausgepreßt, auch wurde das sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelnde Öl abgehoben.

Fig. 4.

Von den bei den Ägyptern gebräuchlichen Destilliergefäßen[1]) sind wohl manche auf die Araber übergegangen und von diesen nachgeahmt und verbessert worden. Zu den ältesten Schriften, die über Destillierweisen und Destilliergeräte Auskunft geben, gehören die des im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebenden griechischen Arztes Dioscorides[2]) aus Anazarbus in Cilicien und des im 5. Jahrhundert nach Chr. in Konstantinopel lebenden griechischen Gelehrten Zosimos[3]) von Panopolis. In einer in der Leidener Bibliothek befindlichen handschriftlichen arabischen Übersetzung des *Liber de materia medica* von Dioscorides sind, wie wohl auch im griechischen Urtexte, schon Destillationsherde und Geräte, darunter die *cucurbita* und der *alembic,* erwähnt und beschrieben worden.[4])

---

und Lib. 16, cap. 22. „E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra habitum ejus expansis, atque ita expressis . . . . color oleo fulvus."

[1]) Ägyptische und griechische Destilliergeräte, die hauptsächlich der Destillation des Quecksilbers dienten, aus dem III. und IV. Jahrhundert sind abgebildet in Dujardin, *L'art de la Distillation.* Paris 1900. Diese Abbildungen stammen aus einem Manuskript der Markusbibliothek in Venedig aus dem Ende des X. Jahrhunderts; sie sind entnommen dem Buche von Berthelot: *Introduction à l'Etude de la Chimie des Anciens et du Moyen-âge.* 1889.

[2]) Siehe S. 21.

[3]) *Περὶ ὀργάνων καὶ καμίνων* (von Geräten und Öfen). Siehe S. 24.

[4]) Auszüge aus dieser wie aus weit späteren arabischen Schriften des Rhases und eine unbedeutende Abbildung eines arabischen Destillierappa-

Wie in der ältesten Mythologie und den Schriftzeichen der frühesten Völker Tierbilder als symbolische Zeichen gedient haben, so sind auch im Altertum bei der Herstellung von Schmucksachen und von allerhand Gebrauchsgegenständen und Geräten vielfach Tiergestalten die Vorbilder gewesen. Dasselbe scheint auch für die Gestaltung primitiver Digerier- und Destilliergefäße stattgefunden zu haben. Eine derartige bildliche Darstellung ist aus den Schriften des Zosimos und wahrscheinlich auch aus anderen in die der Araber und aus diesen im weiteren in mittelalterliche alchemistische Werke übergegangen.[1])

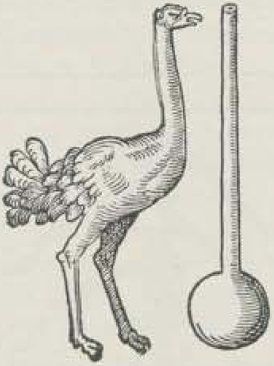


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

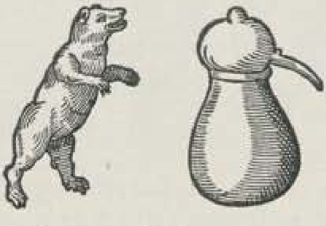


Fig. 8.

Das Vorbild des einfachen Kolbens ist die Gestalt des Straußes[2]) (Fig. 5), das der Retorte die einer Gans (Fig. 6)

---

rates sind von Prof. E. Wiedemann im 32. Bande (1878) S. 575 der „Zeitschrift der deutschen morgenländischen Gesellschaft" veröffentlicht worden.

[1]) Joannis Rhenani, Medici, *Solis e puteo emergentis: sive dissertationis chymia technice practica, materia lapidis philosophici et clavis operum* Paracelsi, *qua abstrusa implicantur deficientia supplentur.* Francofurti 1613. Pars 1. *Theoremata chymio technica.*

[2]) „phiala est vas vitreum ex ventre in modum sphaerae rotundo gracilem canalem in proceritatem emittens."

oder eines Pelikans[1]) (Fig. 7) gewesen. Für Kolben *(cucurbita)* und Helm *(alembicus)* diente die Gestalt des Bären[2]) (Fig. 8). Eine verbesserte Form dieses einfachen Destilliergerätes findet sich in den Schriften Gebers[3]) und Abulcasis.[4]) Der letztere beschrieb nicht nur gläserne, sondern auch aus glasiertem Ton gefertigte Destilliergefäße (Fig. 9) und eine Art fraktionierter Destillation zum Zwecke „besserer Abkühlung und Trennung subtiler Geister" durch das Übereinanderstellen mehrerer Destillierhelme (*alembices*[5]), Fig. 10).

Aus den Schriften von Geber und Abulcasis und des zwischen beiden im 9. Jahrhundert nach

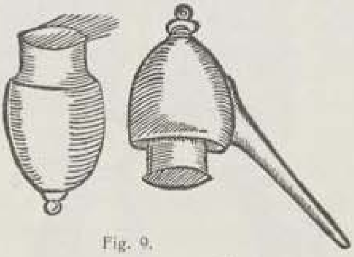


Fig. 9.

Fig. 10.

Christus in Bagdad lebenden ausgezeichneten Arztes und Schriftstellers Rhases (El Râzi) ergibt sich, daß die Araber schon im 8. Jahrhundert einen Unterschied der Destillation über freiem

[1]) „pelicanus est vas circulatorium e figura pelicani pectus suum rostro fodientis, pullosque suos refarcientis nuncupatum, amplo ventre sensim in angustiis collum vergente, quod retortum et curvatum os rursus in ventrem immittit."

[2]) „cucurbita est vas plerumque turbinatum, in cucurbitae vel pyri formam utero turgescens. Cucurbita cum suo alembico juncta ejusmodi est."

[3]) Gebri *Summa perfectionis magisterii.* Gedani 1682.

[4]) Siehe S. 27.

[5]) *Liber servitoris* Bulchasin-Ben-aberazerin. Venetiae 1471. Lib. 27, p. 247. „Modus alius cui vult destillare paucam aquam. Accipe ollam ex aere, et imple eam aqua, et pone super lanem ignis, et pone os ejus coopertorium perforatum foraminibus duobus vel tribus vel pluribus, aut paucioribus ventribus, secundum quod poterit capere coopertorium ollae, et sint ventres ex vitro . . . ."

Feuer, aus dem Wasserbade und aus dem Aschenbade machten.[1]) Geber[2]) hat beide Methoden genau beschrieben.

Der bologneser Arzt und Alchemist Joh. Costaeus[3]) von Lodi empfahl zur besseren Abkühlung den Schnabel des Alembic durch kaltes Wasser abzukühlen (Fig. 11 u. 12) und zur Verfeinerung der Destillate das Wasserbad *(balneum Mariae*, Fig. 13) und das Sandbad *(balneum arenae*, Fig. 14) zu verwenden.

Unter den von den Arabern hinterbliebenen Schriften enthält das genannte Werk des Abulcasis treffende Beschreibungen damaliger Destillierweisen und Destilliergeräte.[4])

Durch den vom 14. Jahrhundert an zunehmenden Be-

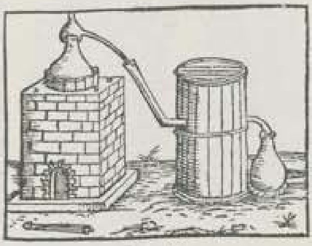


Fig. 11.

Fig. 12.

trieb der Destillation des „gebrannten Weines" gewannen besonders die zur Abkühlung der Dämpfe dienenden Teile mancherlei Verbesserungen. Das Schnabelrohr des Helmes oder seine Verlängerung wurde entweder gerade, oder zu einer Spirale (Schlangenrohr, *Serpentina*) gebogen, durch ein Faß geleitet und in diesem mit Wasser gekühlt. Diese schon den Arabern bekannte An-

[1]) Das Buch der Geheimnisse des Abû Bekr Ben Zakarîjâ Er-Râzî. Fleischers Katalog No. 266. Leipziger Stadtbibliothek. Codex K. 215.

[2]) Gebri *Summa perfectionis magisterii.* Cap. 50. *Ex bibliotheca vaticana exemplari.* Gedani 1682.

[3]) Mesue, *Simplicia et composita, et antidotarii novem posteriores sectiones adnotationes.* Venetiae 1602.

[4]) Siehe S. 28.

ordnung wurde damals allgemein für die Destillation des Weines und gegorener Pflanzensäfte gebraucht. Als Beispiele derartiger Destillierapparate sind „die mancherley Kühlungen der Teutschen und Welschen Weinbrenner“ in den Destillierbüchern der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts, namentlich in Brunschwigs, Ulstads, Ryffs und Lonicers Schriften textlich und bildlich beschrieben. In diesen ist ein schon mit vielem Geschick konstruierter Destillierapparat erwähnt, dessen Blase, Helm und äußerer Kühlmantel aus Kupferblech gefertigt waren. Die Form dieser kopfartigen Erweiterung des Helmes mit dem an den unteren offenen Rändern dicht auf die Blase lutierten äußeren Mantel gab zu dem Namen „Mohrenkopf“ Veranlassung. Die

Fig. 13.

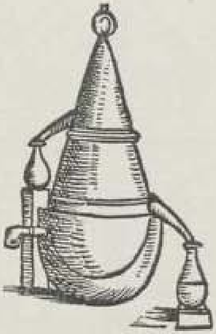


Fig. 14.

Kühlung geschah durch stets erneutes durch den äußeren Mantel strömendes kaltes Wasser (Fig. 15).

Als die vollkommenste Kühlungsweise für die Destillation des Weingeistes *(aqua vitae)* galt die von den Arabern überkommene, deren Abbildung Brunschwig als Titelbild des zweiten Bandes seines im Jahre 1507 erschienenen Destillierbuches gewählt hat und welche auf S. 45 wiedergegeben ist. Die wellenlinig gewundenen, aufwärts steigenden Verbindungsrohre *(serpentinae)* zwischen den beiden Retorten *(cucurbitae)* und Vorlagen *(receptacula)* passieren an den Kreuzungen ein mit kaltem Wasser gefülltes Rohr. Die Kühlung ist für die Verdichtung des gesamten Dampfes zu gering. Das Schlangenrohr wirkt daher als Dephlegmator und verstärkt den Alkoholgehalt des Destillates. Das hebt auch Brunschwig richtig hervor:

„diweil die Geister, so über sich getrieben werden, vil reyner und subtiler seind, denn in solchem aufsteigen alles, so schwer, irdisch oder flegmatisch ist, nit hinauf kommen mag. Darumb die Geyster des weins am flüchtigsten über sich, aber anderer materi, so mehr mit flegmatischer feucht behafft, under sich getrieben werden.“[1])

Weit langsamer und schwerfälliger scheint sich die Vervollkommnung der Gerätschaften für die Gewinnung der „gebrannten Wässer“ und der bis dahin erst wenig berücksichtigten und

Fig. 15.

benutzten destillierten Öle vollzogen zu haben. Bei der leichteren Verflüchtigung des Weingeistes galt das Wasser als „die ander substanz, so der ersten subtilen am nächsten und gleichförmigsten ist“, das Öl aber als „die feist und ölig substanz, die man abzeuchen und separiren muss mit sterkerer und heftigerer hiz“. Bei derartiger Annahme hatte sich der Glaube gefestigt, daß das Flüchtige und Subtile die Materie zur Purifikation möglichst durchdringen und erschöpfen (resolvieren)

[1]) Hieronymus Brunschwigs *De arte destillandi.* Vol. 2, liber 1.

müsse. Es wurden daher für die sogenannte Zirkulation wunderliche Geräte und Wärmequellen zur Erreichung dieser Zwecke erdacht, welche alle indessen auf ein längeres Digerieren und eine unabsichtliche Verflüchtigung des oftmals durch Gärung gebildeten Weingeistes, sowie des Aromas hinausliefen.

Die „Zirkulation" galt daher nicht nur als Inbegriff, sondern auch als ein wesentlicher und vorbereitender Teil der Destillation Man glaubte dadurch die schließlich zu destillierenden Pflanzen- und Tierstoffe zur Veredlung des „geistigen Wesens" und für dessen leichtere und bessere Trennung vorzubereiten und zu „purifizieren". Es wurden dazu verschiedenartige, vielfach nach symbolischen Vorbildern geformte Gefäße gebraucht. Die ein-

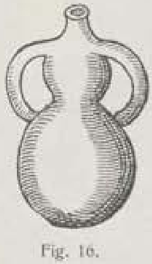


Fig. 16.

Fig. 17.

fachen *„Circulatoria"* waren gewöhnliche Glaskolben, Retorten mit verschiedenartig gebogenen Schnäbeln, auch sogenannte Harngläser, bei den alten Ärzten für die Diagnose sehr wesentliche Gefäße.

Als eine vollkommenere und die „Geister" besonders verfeinernde Art der Zirkulation galt die in den mit Rückflußrohren versehenen „Pelikan"- (Fig. 16) und Doppel- oder Zwillings-Zirkulatorien[1]) (Fig. 17) ausgeführte.

Noch absonderlicher als die Gestalt der *„Circulatoria"* war die für die oft von Gärungs- oder Fäulnisprozessen begleitete Zirkulation angewendete Wärmezufuhr. Es wurden dafür

[1]) „duota est vas circulatorium a duabus auribus, vel viro utrumque brachium lateribus applicatum habente, dictum, hujus inferior pars est in modum cucurbitae, cui impositus est alembicus in summo canalem habens; in loco autem conveniente duobus rostris incurnatis et in cucurbitam a capitello humorem, condensatum ducentibus praeditum."

nicht nur das Wasserbad *(balneum Mariae,* Fig. 18) und das Aschenbad (*balneum per cinerem,* Fig. 19), sondern auch das Sonnenbad *(destillatio solis,* Fig. 20) gebraucht. Auch wurden die Zirkulationsgefäße in gärenden Brotteig eingesenkt

Fig. 18.

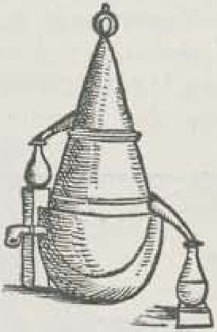


Fig. 19.

und mit diesem im Ofen erwärmt (*destillatio panis*), oder sie wurden in faulenden, mit Wasser angefeuchteten Pferdedung eingebettet, welcher in Gruben auf ungelöschten Kalk geschichtet war (*destillatio per ventrem equinum,* Fig. 21).

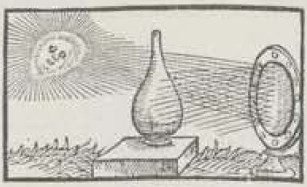


Fig. 20.

Fig. 21.

Als außer der Weingeistdestillation auch die der arzneilich benutzten aromatischen Wässer in Gebrauch kam, bereitete die Abkühlung der Dämpfe erhebliche Schwierigkeit, weil eine beträchtlichere Hitze für die Destillation erforderlich wurde. Auch brannte schwereres, auf dem Boden der Destillierblase liegendes Pflanzenmaterial leicht an, wodurch das Destillat einen brenzlichen Geruch und Geschmack bekam. Bei starker Hitze

trat eine bedenkliche Überhitzung der meistens aus Blei oder Zinn konstruierten Helme und Abflußrohre ein, während bei Anwendung von mäßiger Hitze die Ausbeute an Destillat ungenügend blieb. Zur Überwindung dieser Nachteile und um das Zurückfließen des im Helme verdichteten Destillats zu vermeiden, sowie zur Verstärkung der Luftkühlung, konstruierte man schon im 15. Jahrhundert den als Rosenhut (Fig. 1 S. 44 u. Fig. 22) bekannten Helm. Dieser hatte an der Basis in der Höhe des Schnabels eine innere um den Helm in gleicher Höhe herum-

Fig. 22.

laufende Rinne, durch die das sich an den oberen Wandungen des Helmes verdichtende und ablaufende Wasser zum Schnabel hinaus in die Vorlage geleitet wurde. Der Rosenhut bildete somit einen an sich wenig wirksamen Luftkühler, der seinen Zweck weit weniger erfüllte, als der für die Weingeistdestillation gebrauchte „Mohrenkopf" (S. 221, Fig. 15).

Der erste Übergang zu einer besseren, durch kaltes Wasser bewirkten Abkühlung bei der Bereitung der destillierten Wässer bestand darin, den Kopf des Helmes (*alembic*) mit einer Rindsblase

zu umhüllen, an deren unterem, fest gebundenem Teile ein hölzerner Ablaufhahn eingefügt wurde. Das damit hergestellte haubenartige Bassin (Fig. 23) wurde mit durchströmendem Wasser kühl gehalten. In ähnlicher Weise wurde auch der Helm mittels eines beckenartigen, durch Lutieren angefügten oder angeschmolzenen, metallenen Aufsatzes umgeben. Mit durchlaufendem kaltem Wasser ließ sich der Helm gut kühlen (Fig. 24). Durch eine bei dem „Rosenhut" (S. 224, Fig. 22) beschriebene innere horizontal laufende Rinne lief auch hier das an den inneren Wandungen des Helmes abgekühlte Destillat in das Auffangegefäß.

In Walter Ryffs um die Mitte des 16. Jahrhunderts verfaßtem Destillierbuch[1]) sind

Fig. 23.

Fig. 24.

Destillierapparate mit Kühlrohren, welche durch Gefäße mit kaltem Wasser geführt sind, beschrieben und abgebildet. Der erste Apparat hat, vom Helme ausgehend, zwei Abzugsröhren (Fig. 25), die durch ein Faß mit Wasser hindurchgeleitet sind. Indessen erklärt schon Ryff diese Kühlweise als ungenügend und empfiehlt dafür die Kühlung durch ein Schlangenrohr in zwei verschiedenen Formen (Fig. 26 und 27), für deren Gebrauch er folgende Erklärung gibt:

[1]) Siehe S. 49.

„Die Spiritus sollen durch sonderliche Instrument recht digerirt oder gekult, und von der unmessigen hitz und erbrennung solcher geyster abgezogen werden, als nemlich mit den rören so mit vilen krümmen durch

Fig. 25.

Fig. 26.

ein wasser geht, von irer seltsamen krümme wegen *Serpentina* genannt, das ist Schlangenrör. Solcher rören empfahen die erhitzigten geyster, so von der werme aufgetrieben werden, und füret sie durch die vile krumb

lini, und wider durch das wasser damit sie genügsamlichen gekület werden .... Zu einem Destillationsgeräthe nit allein in der Abstraction der spiritus oder geyster, sondern auch zu mancherley Destillation, als nemlich der Emacerirten oder wol erhitzigten, Purificirten oder Dirigirten Weckholderbeer, Stichasblumen, Spic, Lawendel, und anderer dergleychen ö l i g e r, hitziger und feyster gewechs und Wurzeln, von welcher wir das o e l abziehen wöllen, darumb schaff die ein küpfferin oder irdin kessel zu Destilliren durch den dampff des hitzigen Wassers. Auf diesen kessel lass dir einen helm ..... bereiten von guter erden, innerhalb und ausserhalb wol verglasurt. Dieser helm sol sich auf den kessel wohl schliessen, also dass es nit möge ausriechen. ..... Dieser helm sol oben ein loch haben, darin du die rören oder Serpentine stecken, und auch auf das best vermachen mögest, welches Serpentin durch ein wasser gericht sol werden, das allezeit kalt sei, damit die geyster, so fast rein und subtil, ganz leichtlich zu ver-

Fig. 27.

hitzigt und verbrennt werden, on underlass külung und erquickung empfahen. Solch Serpentin magstu nach mancherley art und manier bereyte, also dass die geyster under sich oder ober sich getrieben werden."[1])

Einen absonderlich konstruierten Apparat (Fig. 28) für die Destillation aromatischer Wässer und Öle empfahl Adam Lonicer in seinem im Jahre 1573 erschienenen Kräuter- und Destillierbuche. Die Beschreibung in Uffenbachs Übersetzung lautet:

„Von Gewürzen und allerhand Saamen, als von Nägelein, Zimmet, Muskatnuss, Anissamen, Römisch Kümmel, Wisskümmel, Fenchelsaamen und dergleichen, kann man mancherley edle und köstliche Öle abziehen. Und dieweil solche Öle nun sehr gemein im Gebrauch seien habe ich die Form und Weise der gemeinen Instrument und Ofens, sammt der Destillation, hiebey gesetzt (Fig. 28). Man bereitet einen gemeinen Destillierofen, wie zu einem einfachen *balneo Mariae* pflegt gemacht werden, darin setze man ein kupffern Blase so ziemlich grosz ist, dasz sie eine gemeine Masz oder sechs

[1]) W. Ryff, New gross Destillirbuch, wohlbegründeter Destillation. Frankfurt a. M. 1567. Fol. 21.

haltet. Solcher Blasen Hals oder Mund sol oben handbreit weit sein, und über den Ofen herausgehen. Darauff stürtzet oder decket man ein kupffern Hut, so wol darin einschliesset. Solcher Hut soll oben ein Rörlin haben so eines Fingers dick weit ist und eines halben Fingers lang über sich gehet. Daran steckt man die blechen Rören, so uff die art, wie folgende Figur ausweiset, bereitet sein, dass sie gehet in ein andern kupffern Kolben, so auch einen Hut mit einem Rörlin oben hat. Darauff setzet man ein andere auch dergleichen blechen Rören oder *Serpena* in welche durch ein Vasz, in ein Fürlegerglasz, darin die destillirte Materie fliesset, ausgehet. So man nun

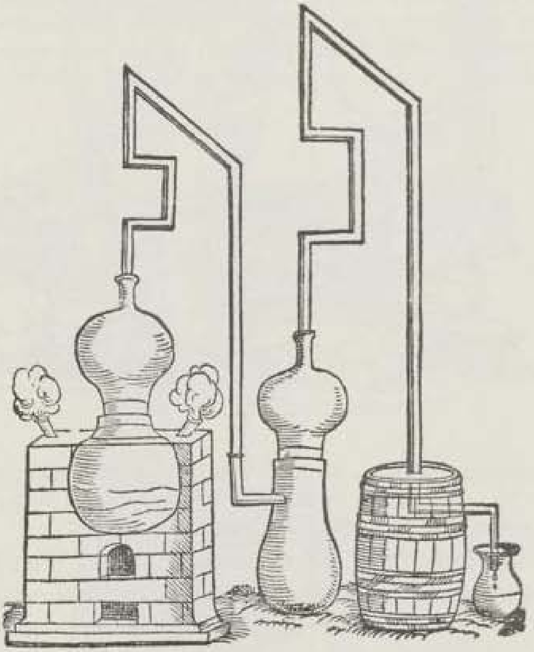


Fig. 28.

von Gewürtze oder von Samen die *Olea* distillirn will, sol man die kupffern Blase so in dem Brennofen stehet halb vol Brunnenwasser füllen, und darnach die Gewürtze oder Samen, darvon man die *Olea* abziehen will, wol zerstoszen, derselben ein Pfund oder zwei darin thun. Die Instrument oder Rören an allen Orten, da sie zusammen gesteckt werden, wol gehab mit Ochsenblasen und Meel verwaren, und das Feuer undermachen. Erstlich sanfft und darnach je lenger je hefftiger regieren. Solche Distillation gehet geschwind naher, in drei oder vier Stunden. Wann nun die beste *Spiritus* also herausz geflieszen und abgelauffen sein, sol man das *Oleum* so oben

in dem Glasz schwimmet, sauber darvon in ein besonder Gläszlin geschicklich absondern." [1])

Endlich wurde schon von den Arabern und wahrscheinlich noch weit früher die, wenn mit Feuer geheizt wurde, unserer sog. „trocknen Destillation" in der Wirkung ziemlich gleichende „absteigende Destillation" für empyreumatische Öle und für Teeröle benutzt. Sie wurde zur Zeit des Wiederaufkommens der Destillierkunst auch für die Gewinnung der Öle mancher Hölzer, Rinden und Gewürze angewendet; vor allem wurden von alters her Wacholderholz und später auch Franzosenholz, Zimt, Nelken, Macis und andere Gewürze durch diese Art „Under sich Destillation" (*destillatio per descensum*) destilliert. Der Ofen enthielt in der Mitte eine Scheidewand mit einer zentralen Öffnung, in welcher ein mit einem unteren schnabelartigen Loche versehener Topf eingehängt oder eingemauert war. Auf die in die obere Wölbung des Ofens mündende Öffnung wurde ein rundes Drahtnetz gelegt, und ein zweiter mit der zu de-

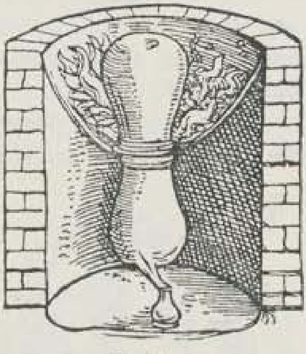


Fig. 29.

Fig. 30.

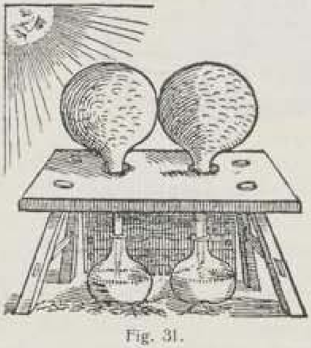


Fig. 31.

stillierenden trocknen Substanz gefüllter Topf mit der Mündung auf die des unteren auflutiert. Die Erhitzung geschah dann

[1]) Adami Loniceri Kräuter Buch und künstliche Conterfeyungen sammt der schönen und nützlichen Kunst zu destilliren. Von Petrus Uffenbach in's Teutsche übertragen. Ulm 1703. S. 18—19.

durch ein um den oberen Topf angebrachtes Feuer (Fig. 29). Auch grub man den unteren Topf in die Erde und feuerte um den auf diesen in derselben Weise gefügten oberen Topf.

Für die *„destillatio per descensum“* im kleinen Maßstabe wurden auch Glasgefäße mit seitlicher Erhitzung (Fig. 30), ja für manche leicht destillierbare Stoffe auch durch Sonnenwärme (*destillatio solis*, Fig. 31) erhitzte gebraucht. In späterer Zeit und bis zur Gegenwart geschieht die Darstellung empyreumatischer Öle sowie der feineren Teerarten in gußeisernen oder Steingutzylindern.

Wie der Titel einiger der erwähnten älteren Schriften über die Konstruktion der Herde und Öfen *„de fornacibus construendis“* bekundet, wandte man, abgesehen von den Zeitaltern der Ägypter und Araber, im Mittelalter auch der Bauart der Destillieröfen wiederum größere Aufmerksamkeit zu. Die Destillierbücher des 16. Jahrhunderts geben dafür textlich und bildlich umfassende und gute Auskunft. Außer den damals gebräuchlicheren, in den Figuren 11, 12, 15, 18, 22, 24, 25 und 26 veranschaulichten Destillierapparaten, wurde zu Ende des 16. und während des 17. Jahrhunderts der sogenannte „Faule Heinz“ oder *Athanor* (von ἀθάνατος unvergänglich), von Ulstad *„furnus Acediae“* genannt (Fig. 32), bevorzugt und für die Destillation der Wässer und Öle am meisten gebraucht. Er enthielt über einer gemeinsamen Feuerung drei oder mehr Destillierkolben mit Rosenuthelm (S. 224, Fig. 22). Die Feuerung endete in ein zentrales eisernes, kupfernes oder Steingutrohr, dessen obere Mündung durch einen Deckel verschlossen werden konnte. Durch seitlich neben der Feuerung angebrachte Schieber konnte die Zuströmung der Hitze beliebig unter jede Destillierblase oder Retorte geleitet und damit die Destillation geregelt werden.

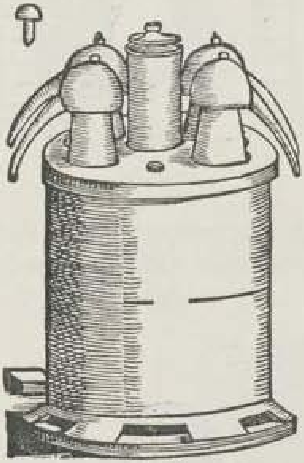


Fig. 32.

Für massenhafte Destillation in vielen einzelnen Retorten oder Kolben scheinen nach Art der sogenannten Galeerenöfen

auch größere Kapellenöfen in Gebrauch gewesen zu sein. Ihre Abbildungen und Beschreibungen in manchen Destillierbüchern des 16. Jahrhunderts dürften indessen mehr die Möglichkeit als die Wirklichkeit der Ausübung darstellen. Die Abbildungen dieser Öfen gingen von einem Destillierbuch in das andere über, haben indessen in der Praxis wohl kaum Anwendung gefunden. Unter anderen sind sie auch ausführlich in Text und Bild in Matthiolus und Lonicers zuvor genannten Werken beschrieben und abgebildet, entweder terrassenförmig (Fig. 33) oder bienenkorbartig (Fig. 34) gebaut. Diese letztere Form mit den seitwärts eingesetzten oder zwischen den Kacheln eingelassenen Destillierretorten und deren Gebrauchsweise beschreibt Matthiolus in folgenden Worten:[1])

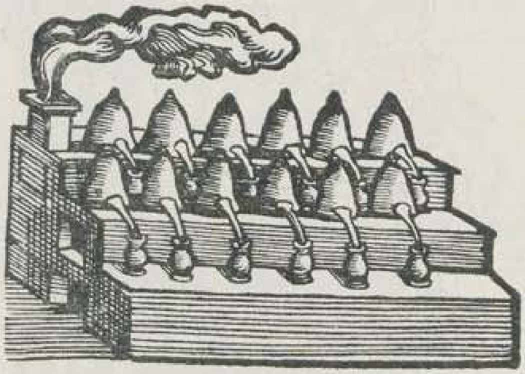


Fig. 33.

„Ultima hac fornace utuntur Veneti ac Neapolitani, qui vitreis alembicis abundant. In aqua una tantum die et nocte, sicco ignis calore, eliciunt quae ultra centum libras. Fornax rotunda est, ut ex imagine hic appicta apparet, fornacibus, quae in Genuanorum visuntur vaporariis, omnino similis. Continet haec circumcirca numerosa fictilia, intrinsecus vitro incrustata, urinalis formam referentia et diligente sane artificio argillaceo luto agglutinata, quibus singulis per rotum fornacis ambitum singuli adduntur vitrei alembici, e quorum vertice ex globulo ad hoc parato, recipientia crassiusculo funiculo ad alligata, pendent. Calefit haec fornax eodem modo, quo Germanicorum vaporariorum fornacis. Atquedum ignis vehemens est, vacua relinquunt vasa, donec parumper remittatur, ne violento calore plantae et

[1]) Petri Andreae Matthioli *Opera quae extant omnia. Supplementum: De ratione destillandi aquas ex omnibus plantis: et quomodo genuini odores in ipsis aquis conservari possint.* Basiliae 1565. p. 5.

flores exurantur. Tunc itaque plures ministri, qui hoc tantum artificio aluntur, obstructo undique fornacis ostio, ne conclusus expiret calor, herbas fictilibus injiciunt, et simul vitreos applicant alembicos. Atque in hunc modum copiosas eliciunt aquas et olea, quae longe meliores habentur, quam quae plumbeis conficiuntur instrumentis, quod nullam metallorum contrahunt infectionem."

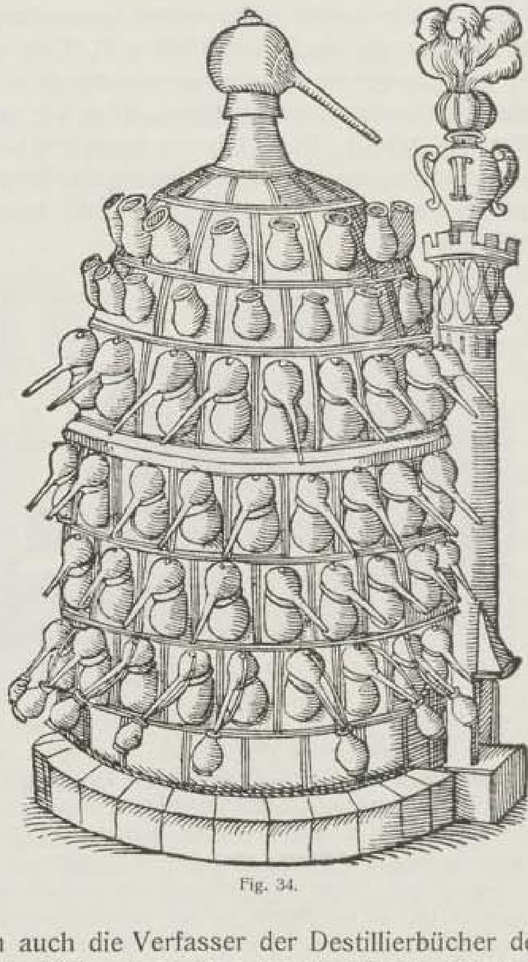


Fig. 34.

Haben auch die Verfasser der Destillierbücher des 16. Jahrhunderts der Reihe nach das bahnbrechende Werk von Brunschwig, besonders hinsichtlich der Abbildungen, als Vorbild genommen, so bekunden ihre Schriften doch vielfach eine erhebliche Verschiedenartigkeit der Anschauungsweisen, der praktischen Fertigkeit und Erfahrung und der Originalität ihres

Wissens und Könnens. Bei dem geringen Verkehr im öffentlichen Leben arbeiteten und wirkten die meistens weit von einander entfernt und ohne näheren Verkehr lebenden Laboranten und Schriftsteller, jeder in seiner Sphäre und Weise, oft wenig vertraut mit den Schriften der Vorzeit und mit den Arbeiten der Zeitgenossen. Das bekunden in unverkennbarer Weise auch hinsichtlich der Destillierweisen der aromatischen Wässer und Öle die im Laufe der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts verfaßten Werke von Philipp Ulstadt, Walter Ryff, Adam Lonicer, Valerius Cordus und Conrad Gesner. Alle diese fußten wesentlich auf Hieronymus Brunschwigs Schriften, dennoch standen ihre Ansichten über das Wesen der Destillation und über die Art und Weise der Destilliermethoden und Destilliergeräte weder mit denen Brunschwigs, noch mit denen ihrer Zeitgenossen in Übereinstimmung.

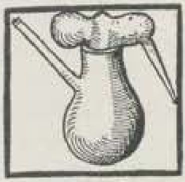


Fig. 35.

Fig. 36.

Wie wenig praktische Erfahrung und Belesenheit in der Fachliteratur bei den hervorragendsten Laboranten jener Zeit in ihren Arbeitsweisen und Schriften zuweilen zu finden war, ergibt sich unter anderem aus der Konstruktion der Destilliergefäße. So benutzte und empfahl zum Beispiel der theoretisch so kundige Valerius Cordus,[1]) ungeachtet längst bekannter, rationeller Destillierapparate, als ein besonders kunstfertiges und zweckdienliches Destilliergefäß, „ein Kolb mit einem angeschmelztem Helm“ (Fig. 35), während sein Zeitgenosse Conrad Gesner[2]) für denselben Zweck einen seit längerer Zeit gebrauchten Destillierofen benutzte (Fig. 36).

[1]) Valerii Cordi *Annotationes in* Pedacei Dioscoridis *de Materia medica libros quinque. Liber de artificiosis extractionibus.* Liber II. *De destillatione oleorum.* Anno dei 1540. p. 229.

[2]) *Thesaurus* Euonymi Philiatri, Ein köstlicher Schatz etc. Zürich 1555. Fol. 216. Wie man möge Oel separiren und abziehen von den Specereyen, Blümen und Samen. Ausgabe vom Jahre 1583. S. 206.

Wie befangen indessen die Ansichten auch dieses theoretisch und praktisch gleich gebildeten und erfahrenen Mannes über das Wesen der Destillation der ätherischen Öle noch waren, ergibt sich aus folgenden im Auszuge wiedergegebenen Beschreibungen Gesners über die Gewinnung destillierter Öle und des Weingeistes aus Wein:

„Die Specerey (Nelken, Muscatnuss, Safran, Macis, Benzoe, Myrrha, Storax etc.) wird grob gepulvert, dann mit *aqua vitae* durchfeuchtet und bei gelinder Wärme destillirt . . . . . . wenn das Öl anfahrt zu fliessen, so nimm die materi der specereyen aus dem Kolben und thus in ein säcklin, welches wohl verbunde sye mit einem faden, und trucks aus under einer prässen. Also dass der beide bläch der pressen wohl heiss machest. Und also gebührt es sich das ausgetruckt öl zu destilliren, rectificiren und circuliren, damit auff diese weis das rein lauter öl werde geschieden von der groben yrdischen materi. Demnach mag man wol wiederumb die häpffen putrificiren und digeriren mit dem vorgemelten *aqua vitae*, so von anderem abgesünderet worden. Unn zum letzten wiederumb destilliren."[1])

Hierbei wurde die Destillation im Beginne unterbrochen, das mit ätherischem Öle durchdrungene fette Öl abgepreßt, und von dem Rückstande durch Destillation nochmals ätherisches Öl gesondert.

Für die Gewinnung des ätherischen Öles von Blumen gibt Conrad Gesner folgende Anleitung:

„Die Blümen der Spicken oder des Lavender solt du eine kurze Zeit lang sonnen in einer grossen gläsinen retorte und darnach ein Wasser in einem alembik darvonnen destilliren und abziehen. Dieses Wasser durch den ganzen Sommer gesetzt an eine warme statt an die Sonnen, so treybt es für und für öl über sich, welches öl du allwägen solt von dem wasser separiren und absündern mit einem fäderlich (Federfahne) und dasselbe fleyssig behalten in einem gläsinen guttern (Flasche) wohl vermacht und verstopfet."[2])

Für die Destillation läßt Gesner Anis- und andere Umbelliferen-Früchte zerstoßen und mit Wein durchfeuchten (fol. 227). Wacholderbeeren werden *per descensum* destilliert, und das gewonnene empyreumatische Öl durch *destillatio per ascensum* rektifiziert (fol. 231).

Als ein Beispiel der unfertigen Ansichten über die Natur der Destillation und der Destillationsprodukte mag noch eine von Ulstad[3]) gegebene und auch von Gesner[4]) benutzte

[1]) *Thesaurus* Euonymi Philiatri, Ein köstlicher Schatz etc. Zürich 1555. Fol. 215—237.

[2]) *Ibidem,* fol. 222.

[3]) *Coelum Philosophorum* seu liber de secretis naturae. Argentor. 1528.

[4]) Thesaurus de remediis secretis. Vol. 1, fol. 68. Tiguri 1552.

Anweisung für die Rektifikation des Weingeistes angeführt werden.

„Wann weyn zwey oder drey mal fleyssig und ordentlich destillirt sein wird, so nimm einen reinen und dunnen Schwamm und zerhauwe denselbigen in so grosse stuck, welche in der grösse sygend, dass sy oben für an allen orten inwendig der kolbensmogind anrüren. Der selbig schwamm sol angebunden werde und mit zweyen oder dreye schnürlinen, welche für den kolbe härausreichind, damit so du demnach einen helm darauf setzest, die schwämm nit mögind an boden des destilliergefesses fallen, und dieselbigen schwämm söllend vorhin in baumöl gesetzt werden, und demnach wiederum ein wenig ausgetruckt, damit nicht etwan das baumöl in den kolben herabtrieffe, und der materi so man zum destilliere genomme hat, vermischt werde und wann du jm also thon hast, so setz ei helm darauff welcher allenthalben verstriche seyge, damit kein dampff nirgends heraus gan möge. Unnd durch diesen schwamm werdend die aufgetribenen geyster des aquae vitae simplicis seer wäsentlich und feyn destilliert. Also was grober unreiner, yrdischer und ungedöuwter materi und substanz ist, mag von wägen dess öls nicht durch den schwamm gan und durchtringen. Und so du den gebrannten weyn auff diese weys und art zu destillieren zu hand nimbst, so wirst du mer in einem abzug schaffen, dann sunst in dreyen."

So wenig ergiebig, wie schon zuvor erwähnt, das von den vernichtenden Stürmen des dreißigjährigen Krieges gelähmte 17. Jahrhundert für die Weitergestaltung der Destillierkunst und anderer technisch-wissenschaftlicher Gewerbe im allgemeinen war, so wendete sich doch das Bemühen der wenigen tätigen Laboranten neben der Vervollkommnung der Geräte auch mit besserem Verständnis der der Destillierweisen zu. Wie das Destillierbuch Brunschwigs und die seiner Nachfolger ein Abbild der praktischen und theoretischen Kenntnisse des 16. Jahrhunderts einerseits, und andererseits der Irrtümer und Unfertigkeiten der Laboranten darbot, so gewährte auch das mehr als ein Jahrhundert später verfaßte Destillierbuch des hervorragendsten Praktikers des 17. Jahrhunderts, Rudolph Glauber,[1]) ein nicht minder anschauliches Bild der Destillierweisen und Geräte der Laboranten der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts. Waren auch Glaubers Tätigkeitsgebiet in Laboratorienarbeiten und das in seinen Werken berücksichtigte Material umfassender, so beschäftigte er sich doch auch mit der Destillation aromatischer Pflanzen, der Gewürze und Spezereien. Dabei scheinen er und

[1]) Johanni Rudolphi Glauberi *Furni novi philosophici* oder Beschreibung der neu erfundenen Destillirkunst. Amsterdam 1648 — Leiden 1648 — Prag 1700.

seine Zeitgenossen besonders auf die Verbesserung der Destillationsweisen zur Erzielung höherer Ausbeuten bedacht gewesen zu sein. Es wurde dafür, wie schon auf S. 69 erwähnt, in durchaus rationeller Weise ein Hilfsmittel durch die Erhöhung des Kochpunktes des zur Destillation verwendeten Wassers gewählt. Dies wurde durch Zusatz von Salzen erzielt. Eine eigentümliche Destillierweise der ätherischen Öle unter Salzsäurezusatz beschreibt Glauber folgendermaßen:

„Fülle einen gläsernen Kolben voll mit Cinnamomum oder anderem Holz, Samen, Macis etc. und giesse darauf so viel *Spiritus salis*,[1]) dass es das *lignum* bedecke, setze solchen mit einem alembic in das Sandbad, gieb Feuer, dass der *Spiritus salis* koche, so steigt mit wenig *phlegmate* alles Öl über, denn der *Spiritus salis* durchdringet wegen seiner Schärfe das *lignum*, macht das Öl ledig, dass es desto lieber übersteiget. Also wird auff solche Weise das Öl nicht wegen grosser Menge des Wassers verschmieret und verlohren sondern in kleinen Gläsern mit wenig Wasser aufgefangen und separiret . . . . . Auf solche Weise mit dem *Spiritus salis* kann man aus allen theuerbaren *Vegetabilibus* ihr liebliches Öl mit Nutzen machen. Desgleichen können auch alle Gummi und Harze, wie Mastix, Olibanum etc. in klare *Olea* durch Hülff des *Spiritus salis* destillirt werden."[2])

Zur Entfärbung und Verbesserung der destillierten Öle, sowie zur Auffrischung durch Alter dunkel gewordener Öle, z. B. Zimt-, Nelken- und Macis-Öl, beschreibt Glauber dann weiter ihre Rektifikation *per retortam* mit *Spiritus salis.*[3])

Für die Destillation der Vegetabilien mit Salz und verdünnter Salzsäure gibt Glauber folgende Anweisung:

„Die *olea aromatum seminum, florum, herbarum, radicum, lignorum* etc. werden gemacht, indem die Samen gemahlen, die Blumen, Kräuter und Wurzeln kleingehackt, die Hölzer geraspelt und mit soviel Wasser angefüllt werden, dass dieselben wohl darinnen schwimmen und maceriren können und noch feuchtigkeit genug bleibe, damit dieselben bei der Destillation nicht anbrennen und statt eines lieblichen ein brenzliches Öl erhalten werde. Trockene Samen, Blumen, Kräuter, Wurzeln und Hölzer müssen zuvor etliche Tage in dem Wasser stehen und sich erhitzen, ehe sie können destillirt werden, und muss auch das Wasser zu den trockenen Species gut gesalzen werden, dadurch dieselben erweichen und ihre *olea* desto lieber von sich geben. Zu denen noch grünen Gewächsen ist es nicht nöthig; doch kann es auch nichts schaden, denn das Wasser kann durch Hülfe des Salzes desto heisser werden, dadurch die *Olea* desto lieber steigen, und hilfft auch viel dazu dass man

[1]) Unreine, durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure oder Alaun bereitete Salzsäure.

[2]) Glauberi *Furni novi philosophici.* Edit. Prag 1700. Theil 1, S. 35—36.

[3]) *Ibidem,* Teil 1, S. 39—43.

Weinstein und Alaun zuthut, welche der Destillation nicht wenig Beförderniss thun. Wenn dann die Species ihre Zeit in dem gesalzenen Wasser gestanden und wohl durchbissen seyn, thut man dieselbe in das Destillirfass etc., so gehet mit dem Wasser, wenn es kochet, des Kraut's, Samen's oder Holzes Öl herüber, und wiewohl auf diese Weise durch Hülff des Salzes vielmehr übergehet, als mit süssem Wasser allein, so bleibt doch noch viel zurück, welches vom Wasser nicht hat ledig gemacht und übergetrieben werden können. Dieserhalben der beste Weg ist, solche *olea* mit Nutzen zu machen, durch den *Spiritum salis* zu destillire, wie im ersten Buch gelehrt."[1])

Glaubers Autorität galt bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts, und die von ihm in seinen verschiedenen Schriften befürworteten Destillierweisen wurden von seinen Zeitgenossen und in der Folge angewendet, so daß Boerhave und Friedr. Hoffmann und gleichzeitig und später lebende Forscher die destillierten Öle noch mit Benutzung von Kochsalz oder anderen Salzen, oder mit Salzsäure bereiteten.

Vielleicht durch die Beobachtung eines Metallgehaltes destillierter Wässer und Öle, besonders bei der Destillation mit Benutzung von Säuren, fing man im Laufe des 18. Jahrhunderts an, auch das Material der Destilliergefäße wieder mehr zu berücksichtigen und bei den ebengenannten Destillationsweisen Glas- oder glasierte Tongefäße an Stelle von Metallgefäßen zu verwenden. Schon im 15. Jahrhundert scheinen manche Laboranten wahrgenommen zu haben, daß die aus Metallblasen und Kühlern gewonnenen Destillate oftmals metallhaltig waren. So warnte unter anderen Joh. Krafft[2]) (Crato von Kraftheim geb. 1519, gest. 1585) vor dem Gebrauche kupferner Destilliergefäße, und der berühmte Pariser Arzt Ambroise Paré[3]) (geb. 1510, gest. 1590) vor der Benutzung bleierner Helme und Kühlrohre, welche „darin übergetriebene gebrannte Wasser oft ganz milchig machen." Der bolognesische Arzt und Professor Benedetto Vettori[4]) aus Faenza (Victorius Faventinus, geb. 1481, gest. 1561) erklärte um das Jahr 1555, daß Wasser bei der Durchleitung durch bleierne Röhren bleihaltig und damit giftig werde.

---

[1]) Glauberi *Furni novi philosophici.* Edit. Prag. Teil 3, S. 30.

[2]) Crato von Kraftheim, *Conciliorum et epistolarum libri* vii. Francofurti 1589. Vol. 1, fol. 190.

[3]) *Les Oeuvres de* M. Ambroise Paré, *conseiller et premier chirurgien du roy.* Paris 1575. *Editio latina par* Jean Haultin. Parisii 1582. p. 746.

[4]) Victorii Faventini *Practicae magnae de morbis curandis ad tirones, tomi duo.* Veneti 1562. Tom. 1, cap. 21, fol. 144.

Auch diese Beobachtungen scheinen, wie so viele andere im Destillierwesen, entweder nur wenigen bekannt geworden, oder unberücksichtigt geblieben und wieder vergessen worden zu sein, denn Helme und Kühler aus Blei und Zinn fanden bei der Benutzung von Kupferblasen oder Glas- und Steingutretorten allgemeine Verwendung, selbst als im 17. und 18. Jahrhundert mit angesäuertem Wasser destilliert wurde.

Wie schon im vorigen Kapitel erwähnt, fand die Destillation der ätherischen Öle und die Konstruktion der Destilliergeräte größere Pflege und Förderung bei ihrem allgemeinen Übergang in die Apothekenlaboratorien. Diese waren bis zu den ersten Jahrzehnten des 19. Jahrhunderts die Bereitungsstätten der arzneilich und gewerblich gangbaren destillierten Öle. Nur einzelne, in manchen Ländern oder Florengebieten leicht darstellbare und in der Parfümerie- und Seifenindustrie viel gebrauchte Öle, wie Lavendel-, Rosmarin-, Rosen- und andere Öle wurden schon seit dem 16. Jahrhundert mit primitiven landläufigen Destilliergeräten in größerer Menge gewonnen.[1]) Die in den Apothekenlaboratorien gebrauchten und in Frankreich, Spanien, Italien und Bulgarien gangbaren „Wanderdestilliergeräte“ (*alambics voyageants*) bestanden aus kupfernen Blasen mit Kupfer- oder Zinnhelm und zinnernen, verschiedenartig gestalteten Kühlrohren.

Einer der besseren für die Gewinnung der ätherischen Öle während des 18. Jahrhunderts gebrauchten Destillierapparate war eine im Wasserbade hängende Zinn- und Kupferblase mit Benutzung des Mohrenkopfes (Fig. 15, S. 221), des Rosenhutes (Fig. 22, S. 224) und des Schlangenrohres zur Abkühlung. Eine Abbildung (Fig. 37) und Beschreibung dieses Apparates ist von dem Direktor der Apothekenlaboratorien der Pariser Zivilhospitäler, François Demachy (geb. 1728, gest. 1803), im Jahre 1784 veröffentlicht worden.[2])

---

[1]) Siehe S. 51, 147, 194 u. 196.

[2]) J. F. Demachy, *L'art du destillateur des eaux fortes*. Paris 1773. — In deutscher Bearbeitung: Herrn Demachy's Laborant im Grossen, oder die Kunst, die chemischen Produkte fabrikmässig zu verfertigen. In 3 Theilen. Mit Dr. Struves Anmerkungen und einem Anhange einiger Abhandlungen des Apothekers Wiegleb. Aus dem Französischen übersetzt und mit Zusätzen versehen von Samuel Hahnemann, der Arzneikunde Doctor und Physicus des Amts Gommern. 3 Bände. Leipzig 1784. Bd. 1, S. 192—198 und Taf. 2, Fig. 1.

Der kupferne Kessel *v* dient als „Marienbad", welches durch die Handhaben *ss* gedreht und durch das Seitenröhrchen *m* mit frischem Wasser versehen werden kann. Die zinnerne Blase *d* ruht durch den aufgelöteten Kupferring *n* auf dem Rande *h* des Kessels. Der untere Hals *q* des Rosenhutes *b* ruht bei *n* auf dem oberen Rande der Blase. Um die untere Peripherie des Rosenhutes läuft die Rinne *c*, in welcher sich das an den Wandungen des Hutes abgekühlte und herunter rinnende Destillat sammelt und mit übergehenden unverdichteten Dämpfen durch das Rohr *c—u* und den Schlangenkühler abströmt.

Der als Kühler für den Rosenhut *b* dienende Mohrenkopf *a* ist an den Hals des Hutes *k* angelötet. Das in dem Mohrenkopf während der Destillation erwärmte Wasser läuft durch die obere Rinne *e* ebenso schnell ab, als mittels Zuströmen von kaltem Wasser eine Erneuerung des Kühlwassers veranlaßt wird.

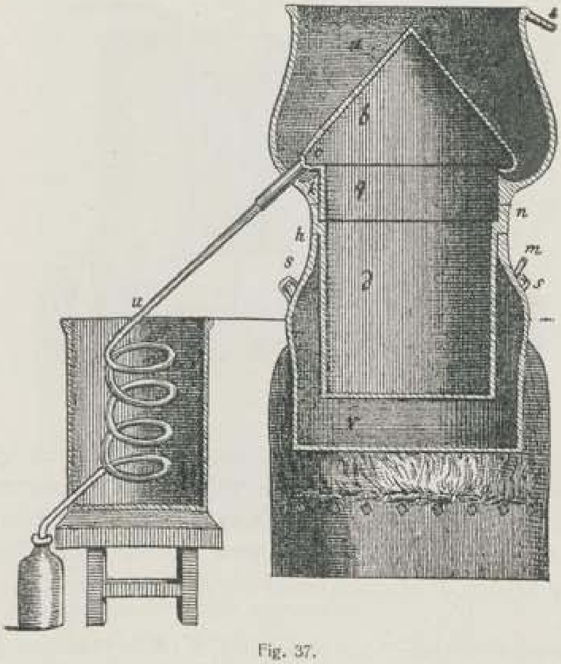


Fig. 37.

Seit dem Anfange des 19. Jahrhunderts bemühte man sich, die Konstruktion der Destillierapparate zu vereinfachen und zu verbessern, besonders hinsichtlich der Kühlvorrichtungen und zur Vermeidung des Anbrennens der Pflanzenstoffe auf dem Boden der Blase bei Destillation über freiem Feuer. Solche Verbesserungen erfolgten besonders von dem Apotheker Joh.

Gottfr. Dingler[1]) in Augsburg während der Jahre 1815—1820, von Smithson Tennant[2]) im Jahre 1815, und von Henry Tritton[3]) im Jahre 1818, beide in England. Der letztere versuchte die Destillation bei niedriger Temperatur durch Einstellung einer Luftpumpe in das Abzugsrohr. Der um jene Zeit gangbarste Destillierapparat für die Gewinnung ätherischer Öle war der beistehend (Fig. 38) abgebildete.

Die Dampfdestillation wurde im Jahre 1826 von H. Zeise[4]) und für ätherische Öle besonders von van Dyk[5]) in Utrecht empfohlen und dadurch ihre Einführung wohl wesentlich gefördert. Der letztere demonstrierte, daß die „ätherischen Öle,

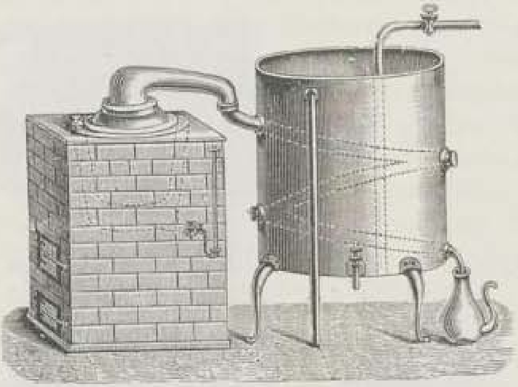


Fig. 38.

welche durch Dampf allein aus den Pflanzenstoffen gewonnen werden, sich von den über freiem Feuer bereiteten durch hellere Farbe und reineren Geruch unterscheiden. Das Nelkenöl, mit Dampf destilliert, sei nahezu farblos, das Zimtöl hell strohgelb und das Pomeranzenschalenöl wasserhell".[6])

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. **11**, I (1803), 241 und Buchners Repert. für die Pharm. **3** (1817), 137 u. **6** (1819), 142.

[2]) Philosoph. Transact. of the Royal Soc. of London. 1815. — Repertory of Arts. London. Sept. 1815.

[3]) Annals of Philosophy. June 1818. — Buchners Repert. für die Pharm. **6** (1819) 98.

[4]) H. Zeise, Beiträge zur Nutzanwendung der Wasserdämpfe. Pamphlet. Altona 1826. — Arch. der Pharm. **16** (1828), 69.

[5]) Buchners Repert. für die Pharm. **29** (1828), 94.

[6]) *Ibidem*, **29** (1828), 110.

Die erste Dampfdestillation in größerem Maßstabe im pharmazeutischen Laboratorium scheint in der alten *„Apothecary's Hall"* in London eingeführt worden zu sein.[1])

In Deutschland fand die Dampfdestillation auch für die Bereitung der ätherischen Öle in Apothekenlaboratorien Eingang durch die Einführung des von dem Mechaniker und Zinngießer Johann Beindorff[2]) in Frankfurt a. M. um das Jahr 1826 kon-

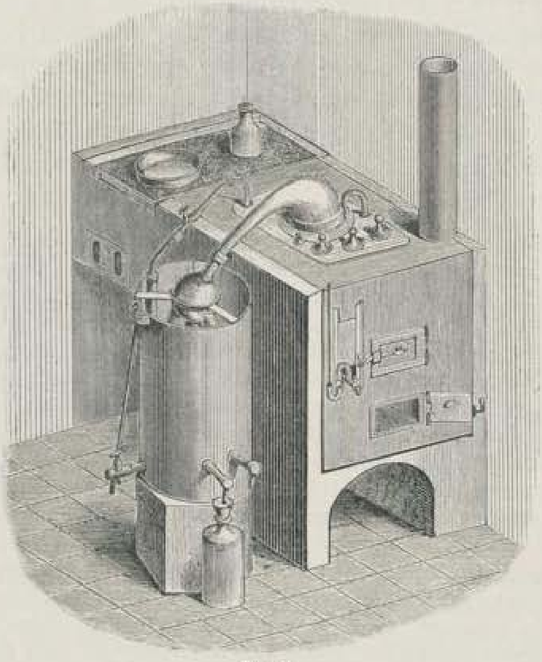


Fig. 39.

struierten Dampfdestillationsapparates (Fig. 39). Bei diesem bald mehrfach verbesserten Apparate war die Destillation ätherischer Öle mit gespannten Dämpfen ausführbar. Auch hatte eine verbesserte Kühlvorrichtung vor dem Schlangenrohre den Vorteil voraus, daß sie sich auseinandernehmen und somit auch im Innern leicht reinigen ließ.

[1]) Buchners Repert. für die Pharm. 29 (1828), 112 u. 133.

[2]) Geigers Magazin für Pharmazie etc. 11 (1829), 174 u. 291. — Buchners Repert. für die Pharm. 33 (1830), 436.

Für die Gewinnung der ätherischen Öle im Kleinbetrieb verblieben die auf dem ursprünglichen Beindorffschen Dampfdestillierapparat begründeten Einrichtungen fortbestehen, bis die Großindustrie auch auf diesem Gebiete zur Alleinherrschaft gelangte und die Produkte von einer Güte und zu Preisen herstellte, mit welchen der Kleinbetrieb nicht in Wettbewerb verbleiben konnte.

Von den für die Trennung und Absonderung der Öle vom Wasser seit langem gebräuchlichen Vorrichtungen hat sich die „Florentiner Flasche" in verschiedenartiger Gestaltung und Größe bewährt. Sie ist wohl schon im Mittelalter in Gebrauch gekommen; eine ihren Prinzipien entsprechende Trennungsweise von Öl und Wasser ist, wie es scheint, zuerst von Porta[1]) in der letzten Hälfte des 16. Jahrhunderts folgendermaßen beschrieben worden:

„Wenn man den Pflanzenstoffen das Öl entzieht, müssen diejenigen Körper, welche gleichzeitig mit dem Wasser in das Aufnahmegefäß übergehen, sorgfältig getrennt werden, damit die Kraft des Öles, welches einen Überfluß an Phlegma enthält, nicht abgeschwächt wird. Deshalb muß das Öl geläutert werden, damit es seine volle Kraft behält. Dies geschieht durch Destillation und Trennung. Man mischt das erst gewonnene Destillat wieder und gießt es in eine im Dampfbade *(in balneo Mariae)* wohl eingestellte Retorte und destilliert langsam über. Das reine Öl wird auf der Oberfläche des Destillats schwimmen. Die Trennung desselben vom Wasser ist eine mühsame Arbeit. Zu diesem Zwecke sind indessen so kunstvolle Gefäße erfunden worden, daß sich Wasser und Phlegma vom Öle wohl trennen lassen. Das dafür dienende gläserne Gefäß ist oben offen und erweitert sich nach unten zu trichterartig. Das Wasser, Phlegma und Öl werden tropfenweise in diese Flasche gebracht, dabei geht das Öl nach oben. Man schließt die seitwärts angebrachte kleine untere Rinnenöffnung mit dem Finger, durch gelindes Öffnen läßt man das Wasser unten abgehen, das Öl sammelt sich oben über der durch den Finger schließbaren Öffnung. Damit trennt man das Öl vom abfließenden Wasser. Man transferiert alsdann das Öl in ein anderes Gefäß.

Man hat noch ein anderes Trennungsgefäß für denselben Zweck erfunden. Es ist bauchig, hat einen engen Hals und in dessen Mitte eine schnabelförmige Abflußrinne. Das mit Wasser gemischte Öl wird in dieses Gefäß

[1]) Joh. Baptistae Portae, Neapolitani *Magiae naturalis libri viginti, in quibus scientiarum naturalium divitiae et deliciae demonstrantur. Iam de novo, ab omnibus mendis repurgati, in lucem prodierunt.* Romae 1565. Antwerp. 1567. Editio Hanoviae 1619. *Liber decimus: Destillat, destillata ad fastigia virium sustollit.* p. 367—412.

gegossen, das Wasser bleibt unten, das Öl sondert sich auf dessen Oberfläche, steigt in den Hals, dann läßt man tropfenweise Wasser zufließen, und das Öl wird rein aus dem Schnäbelchen auströpfeln. Bei anderen wird sich das Öl auf dem Boden ansammeln, und das Wasser wird oben ablaufen. Durch Baumwolle (Lampendocht) läßt sich oben verbleibendes Wasser abziehen, und das reinste Öl bleibt zurück."[1])

Wie auch andere Erkenntnisse und Verbesserungen im Destillationswesen nicht allen bekannt oder nur von einzelnen berücksichtigt wurden und über kurz oder lang wieder vergessen waren, so scheint dies besonders bei der Florentiner Flasche der Fall gewesen zu sein. Sie ist vom Anfange des 17. Jahrhunderts an bis zum Jahre 1823 mehrmals wiedererfunden worden.

Fig. 40.

Fig. 41.

So wurde die Flasche etwa 100 Jahre nach Portas Beschreibung zu Ende des 17. Jahrhunderts von Wilhelm Homberg von neuem beschrieben und eingeführt,[2]) um, allem Anscheine nach, nochmals für geraume Zeit in Vergessenheit zu kommen. Ein Jahr-

[1]) „. . . . Quomodo oleum ex aquis separemus — aliud separatorium vas ad idem ingenuosissime excogitatum est, tenuet venter vasis, collum angustum est, cujus medio rostellum affixum est. Transfundatur in vas oleum aqua remistum, occupat aqua fundum, oleum supra collum: guttatim aquam addes, donec oleum ascendat ad rostellum, ex pernento, inclinato vase, descendet purissimum oleum et purgatum, ubi aliquid evacuasti, sensim aquam addendo, ascendit oleum ad canaliculam coq.; iterum inclinato, reliquum transfundas. Si vero oleum subsidet, aqua super adlatur, ut multories eveniet, in latam fideliam vel quodcunq.; vas impositum, gossipino licineo adaptato, aqua foras transmeabit, oleum purissimum quod superest, in fundo residebit."

[2]) Philippe u. Ludwig, Geschichte der Apotheker. 1858. S. 513.

hundert später, im Jahre 1803, wurde die Florentiner Vorlageflasche für die Destillation ätherischer Öle abermals von dem Augsburger Apotheker Johann Gottfried Dingler[1]) und dann nochmals im Jahre 1823 als etwas Neues von dem Apotheker Samuel Peetz in Pest[2]) empfohlen.

Die älteste, schon von Porta beschriebene Konstruktion der Florentiner Flasche war lange im Gebrauch. Das Öl wurde mittels eines aus Lampendocht bestehenden porösen Saughebers in ein Fläschchen übergeführt (Fig. 40). Später wurde auch die in Fig. 41 abgebildete Florentiner Flasche gebraucht. Die in neuerer Zeit im Großbetriebe gebrauchte Flasche ist größer;

Fig. 42.
Vorlage für leichtes Öl.

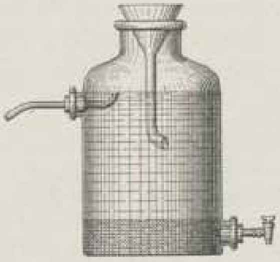


Fig. 43.
Vorlage für schweres Öl.

sie ist verschieden armiert, je nachdem das gewonnene Öl leichter (Fig. 42) oder schwerer (Fig. 43) als Wasser ist. Im ersten Falle wird das Öl durch das im oberen Stutzen angebrachte Glas- oder Zinnrohr abgelassen, im zweiten, durch den am unteren Stutzen mit einem durchbohrten Kork befestigten Zinnhahn.

Es sind im Laufe der Zeit verschiedenartig konstruierte Auffangegefäße für die Sonderung der ätherischen Öle vorgeschlagen worden, die indessen die Florentiner Flasche nicht verdrängen konnten. Der erste dieser Apparate wurde im Jahre 1825 von Amblard in Paris[3]) angegeben. Er bestand in einem konisch zugespitzten, oben und unten offenen Glasrohre, welches in einem hohen Glas-Mischungszylinder mittels eines oben angebrachten

[1]) Trommsdorffs Journ. der Pharm. 11 II. (1803), 242.
[2]) Buchners Repert. für die Pharm. 14 III. (1823), 481.
[3]) Bulletin des travaux de la Société de Pharm. Paris, Mai 1825, p. 247.

Korkringes eingehängt wurde. Dieser Zylinder war oben mit einem Abzugsröhrchen versehen. Das Öl sammelte sich in dem Glasrohre an und konnte aus diesem bei Schließung der unteren engeren Öffnung beliebig ausgegossen werden.

Die ätherischen Öle, welche die in Frankreich schon im Laufe des 18. Jahrhunderts entwickelte Parfümerieindustrie in größeren Mengen verbrauchte, wurden noch im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts in den herkömmlichen primitiven Destillierblasen gewonnen und durch Rektifikation gereinigt. In Deutschland wurden dafür hauptsächlich die in Fig. 38 und 39 abgebildeten Apparate gebraucht. Während in Frankreich besonders Lavendelöl, Rosmarinöl, Pomeranzenblütenöl und andere wohlriechende Öle *(Essences)*, und in der Türkei Rosenöl gewonnen wurden, lieferten Deutschland und Ungarn Kümmel-, Fenchel-, Anis-, Coriander-, Calmus-, Pfefferminz-, Krauseminz-, Baldrian-, Kamillen- und andere arzneilich und gewerblich gebrauchte Öle. Im südlichen Frankreich, besonders in den Seealpen entwickelte sich schon seit Anfang des vorigen Jahrhunderts eine größere Industrie der Öle, sonst aber wurden die hauptsächlich arzneilich gebrauchten Öle meistens in Apothekenlaboratorien gewonnen. Nach und nach begründeten einzelne Apotheker und Drogisten in den für die Arzneipflanzenkultur besonders günstigen Gegenden, so in Thüringen, an der Saale und der Elbe, in Sachsen, Böhmen und Franken, auch in Ungarn, nach kleinem Anfange größere Unternehmungen für die Gewinnung von ätherischen Ölen. Indessen haben nur wenige längeren Bestand gehabt. Wie in chemischen und anderen Industriezweigen, trat an die Stelle dieser Kleinbetriebe überall die kundigere und leistungsfähigere Großindustrie. Diese hat seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts auch auf dem Gebiete der ätherischen Öle die herkömmlichen Destilliermethoden und Destilliergeräte Schritt für Schritt durch bessere ergänzt und vervollkommnet und hat, Hand in Hand mit den wissenschaftlichen und technischen Fortschritten, einerseits diesen selbst Anregung und Förderung gegeben und anderseits die Resultate für die Wissenschaft und für sich nutzbar gemacht.

Die früheren, einfachen Apparate gewannen in den Fabrikstätten der Großindustrie der ätherischen Öle eine andere Ge-

stalt. Die herkömmlichen kleinen Destillierapparate wurden durch größere und rationeller konstruierte ersetzt, die nicht nur eine völligere Erschöpfung der Vegetabilien und damit eine größere Ausbeute, sondern auch Öle von besserer Qualität ergaben.

Die um die Mitte des vorigen Jahrhunderts in den Fabriken gebräuchlichen Apparate waren die für Wasserdestillation und

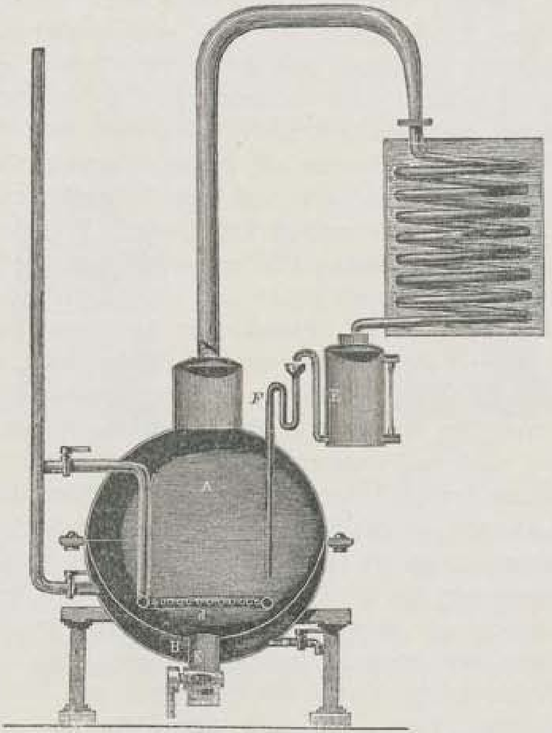


Fig. 44.

die für die trockene Dampfdestillation eingerichteten Destillierblasen.

Die Destillierblase des ersteren Apparates (Fig. 44) ist eine einfache Vorrichtung für Destillation von Vegetabilien in Wasser, sowie auch für die Rektifikation roher Öle durch Dampf. Die Blase wird mittels eines am Boden einmündenden, vielfach durchbohrten Ringes *d* durch gespannten Dampf oder direkt

durch Einströmen des Dampfes in den unteren Doppelmantel *B* geheizt. Das Destillationswasser läuft während der Destillation immer wieder durch das Rohr *F* in die Blase zurück.

Bei der Destillation mit trocknem Wasserdampf (Fig. 45) wird die Blase mit den Vegetabilien ohne Wasserzusatz gefüllt und es wird mit von unten nach oben hindurchströmendem Dampf destilliert. Diese oder ähnlich konstruierte Dampfdestillierblasen werden auch jetzt noch für die Destillation mancher Öle gebraucht, nur wird statt des schlangenförmigen Kühlers häufig ein Röhrenkühler verwendet.

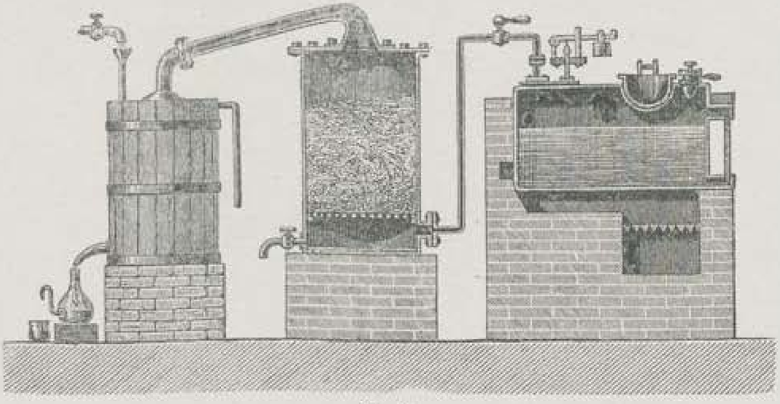


Fig. 45.

Die Fabrikation der ätherischen Öle hatte sich mit Benutzung dieser Destillierapparate seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts allmählich aus einem Gewerbe zu einem Zweige der chemischen Industrie entwickelt, besonders in einzelnen Betrieben im mittleren Deutschland und im südlichen Frankreich.

Mit dem in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts überraschend schnellen Emporkommen der Parfümerie-Industrie, nahm der Verbrauch und der Handel der ätherischen Öle einen unvorhergesehenen Aufschwung. Wissenschaftliche und technische Errungenschaften, Handelsinteressen und geschäftliche Konkurrenz führten alsdann in enger Zusammenwirkung und schneller Folge zur Herstellung rationellerer Destillationsmethoden und zur Konstruktion von Destillierapparaten größter Dimensionen für die Massenproduktion. Von diesen haben einige den gewaltigen Inhalt von 30000 bis 60000 Litern.

Wie die Theorie und die Praxis der heutigen Destillierkunst in ihrer Anwendung auf die Gewinnung der ätherischen Öle, so hat auch die allmähliche Entwicklung der dafür dienenden Destilliergeräte ein beträchtliches geschichtliches Interesse. Ein Rückblick von den heutigen, nachstehend in einer Anzahl von Abbildungen zur Anschauung gebrachten Destillierapparaten aus der größten deutschen Fabrik, läßt kaum noch irgend einen Zusammenhang mit ihren Prototypen wahrnehmen. Jedes der früheren Destilliergefäße, vor allem aber jeder der modernen Riesenapparate, ist ein Glied der langen Kette der Entwicklung der Destillierkunst, die sich besonders schnell in den letzten Jahrzehnten vollzogen hat. Fast jeder dieser Apparate ist gewissermaßen eine aus den Ruinen unmittelbarer Vorgänger erstandene Neuschöpfung.

Unter den verschiedenen Zweigen der modernen chemischen Industrie, in welcher Deutschland zur Zeit die erste Stelle einnimmt, hat auch die Fabrikation der ätherischen Öle und synthetischen Riechstoffe eine kaum geahnte Bedeutung erlangt und sich durch hervorragende Leistungen eine maßgebende Stellung erworben.

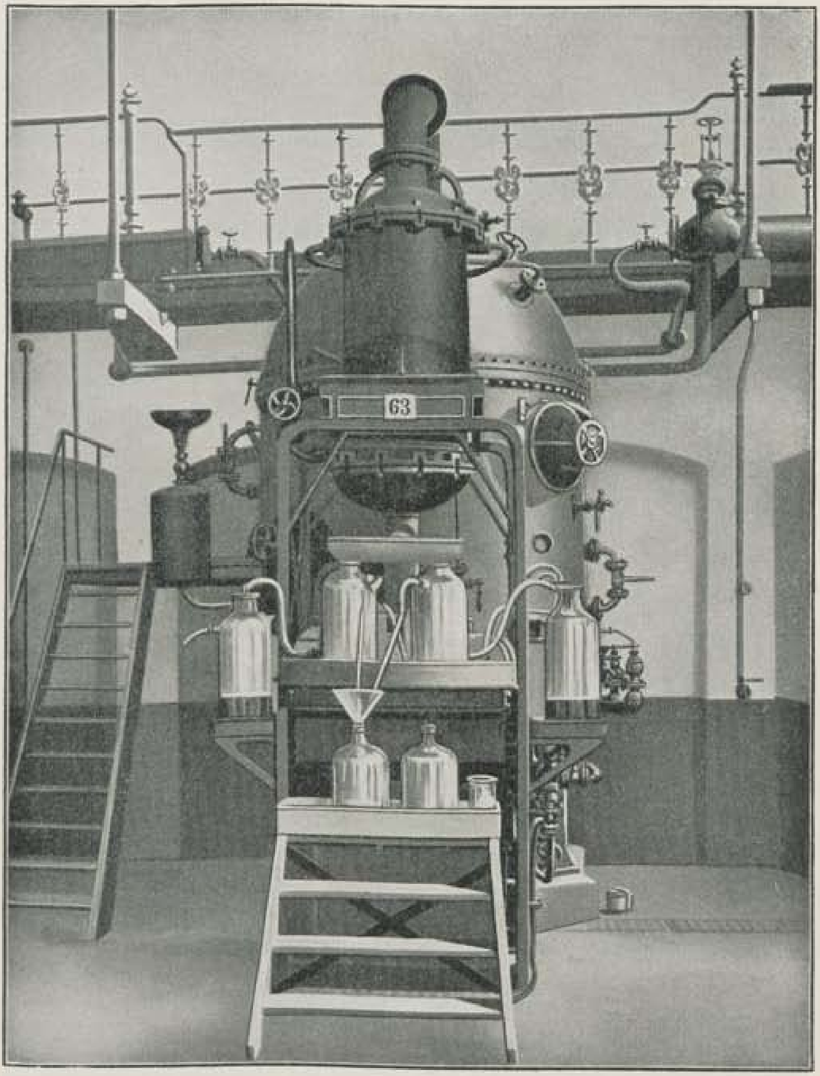


Fig. 46.

Moderner Destillier- und Rektifizierapparat.

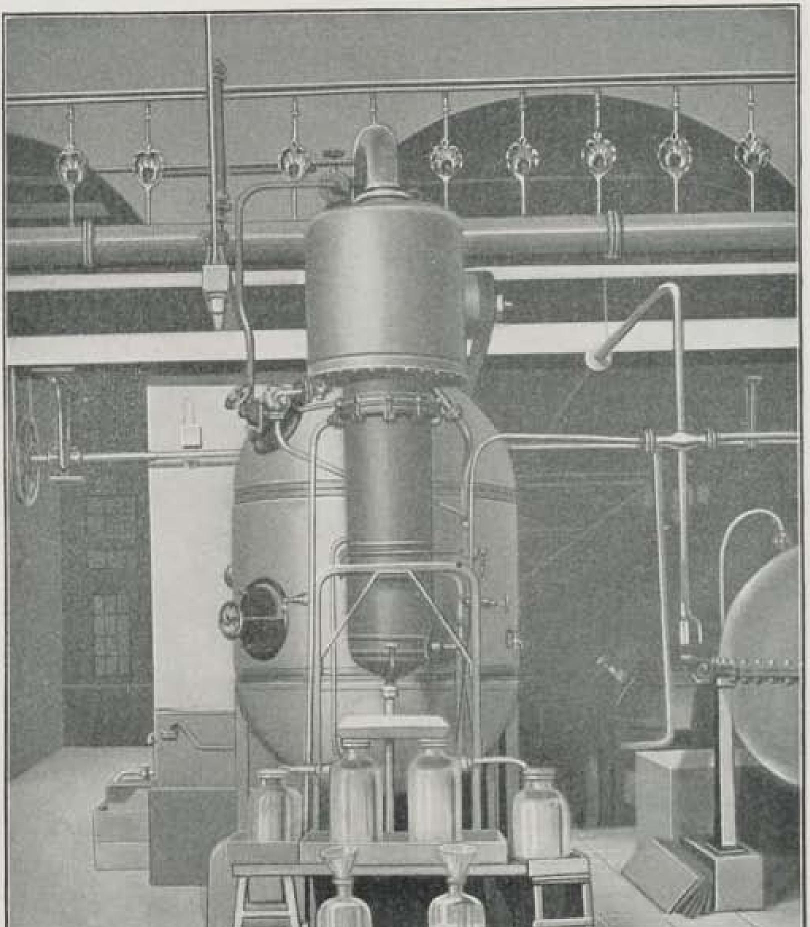


Fig. 47.

Destillier- und Rektifizierapparat.

Fig. 48.

Destillierapparate für Wasserdestillation.

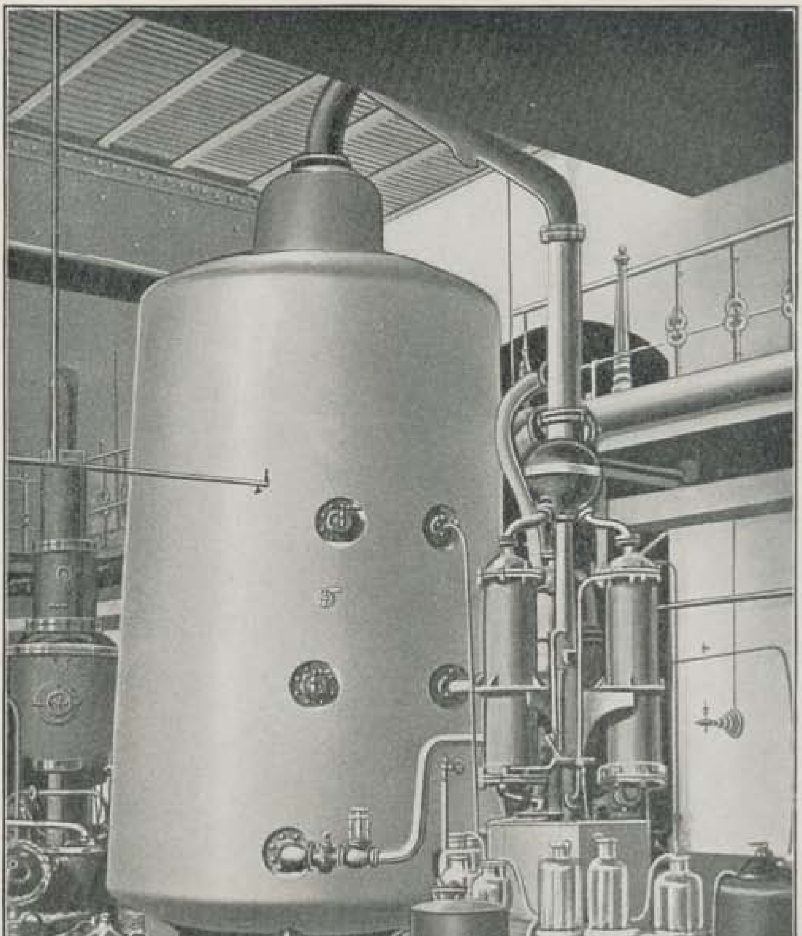


Fig. 40.

Destillierapparat von 30000 Liter Inhalt.

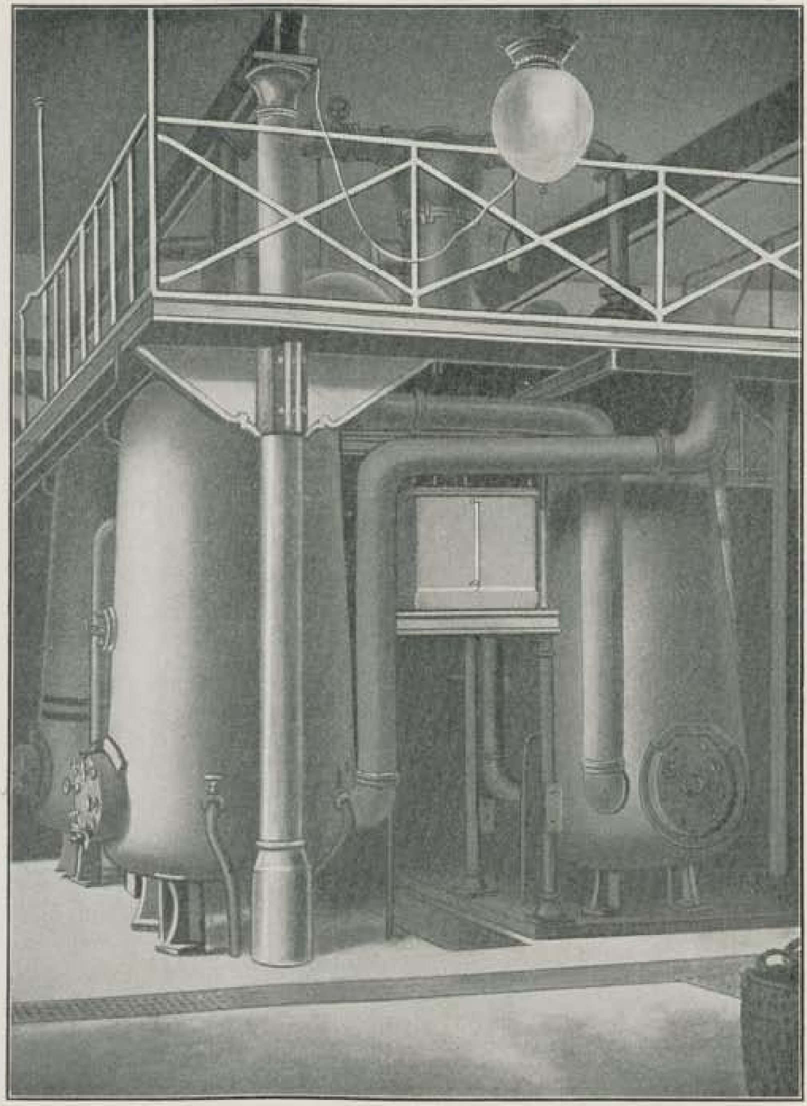


Fig. 50.

Destillierapparat für Gewürze.

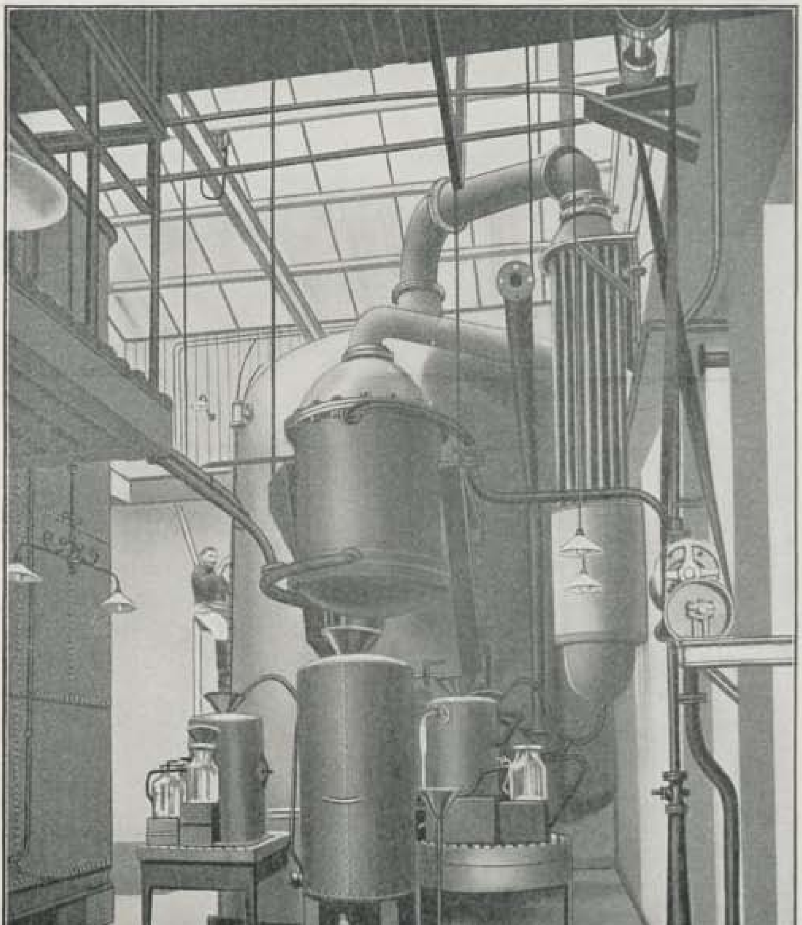


Fig. 51.

Riesen-Destillierapparat von 60000 Liter Inhalt.

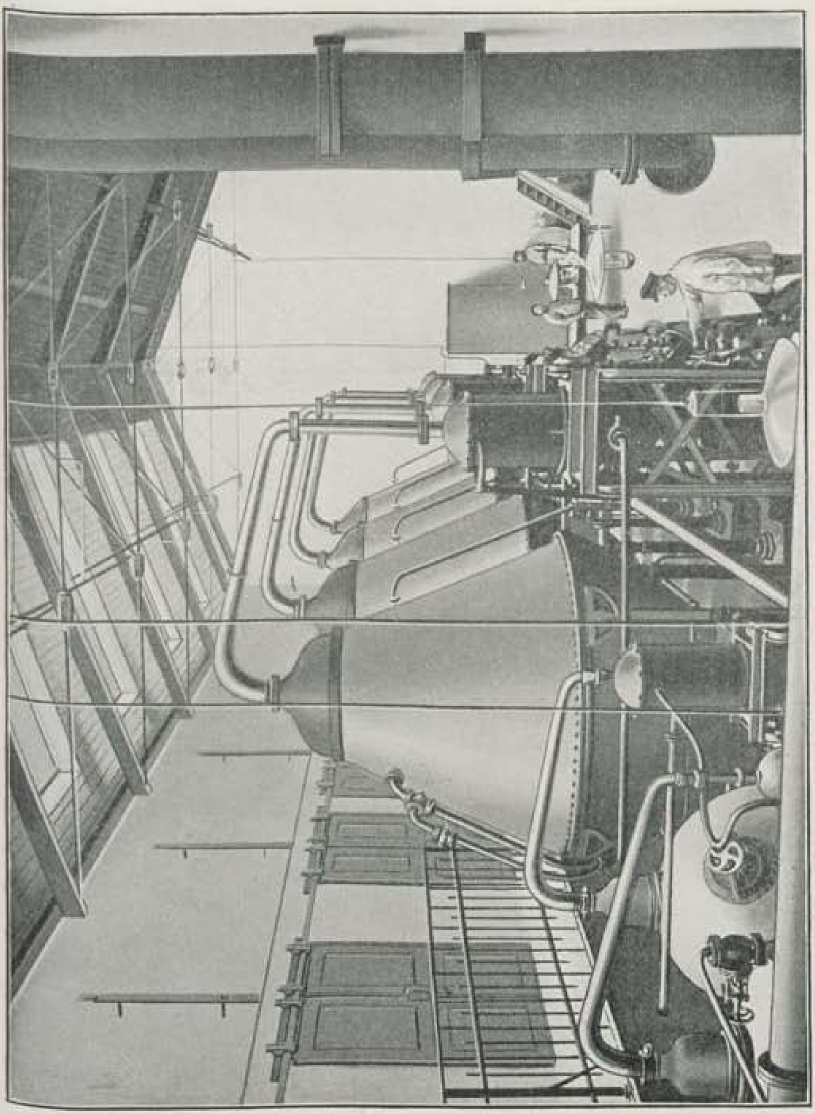


Fig. 52.
Rosenöl-Destillation.

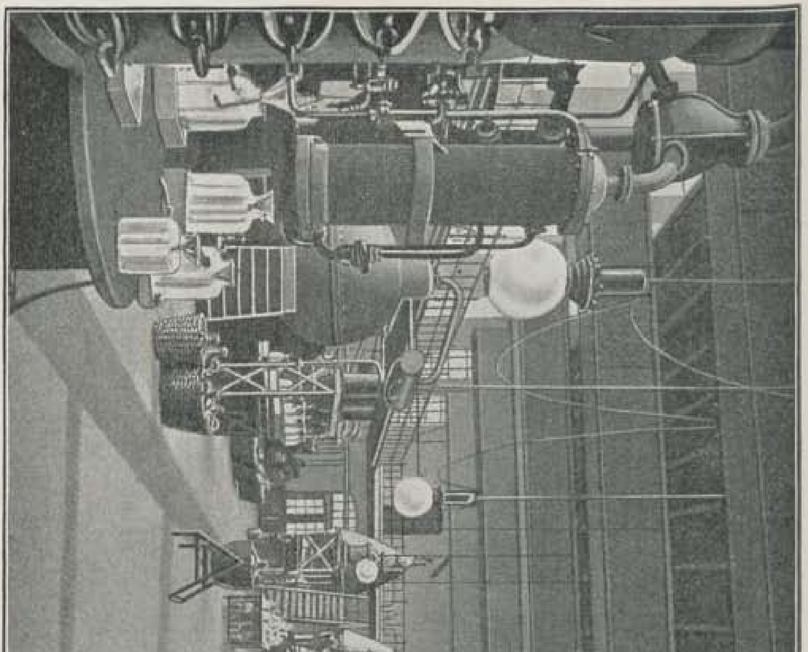


Fig. 53.

Moderne Destillierapparate.

Gewinnung der Riechstoffe aus Blüten

durch Extraktion, Enfleurage und Mazeration.

Die gebräuchlichste Gewinnungsmethode der ätherischen Öle ist die Destillation mit Wasserdampf. Dies Verfahren liefert nicht nur die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte, sondern man kommt bei ihm auf dem billigsten Wege mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur zum Ziel; auch kann man leicht und ohne viel Menschenarbeit große Mengen von ätherischen Ölen erzeugen. In einzelnen Fällen führt die Destillation aber nicht zum gewünschten Erfolge, und zwar dann, wenn die hohe Temperatur des Wasserdampfes empfindliche Riechstoffe zerstört, oder wenn die Menge des im Destillationsmaterial enthaltenen Öls relativ gering und dieses noch obendrein in Wasser leicht löslich ist. Man erhält dann durch Destillation im günstigsten Falle ein wohlriechendes Wasser, aus dem aber durch das früher beschriebene Kohobationsverfahren kein ätherisches Öl gewonnen werden kann.

Es sind gerade die wohlriechendsten Pflanzenteile, nämlich die Blüten, die sich häufig nicht für die Wasserdampfdestillation eignen. Um die Riechstoffe, die ihnen den zarten Duft verleihen, darzustellen, wendet man daher andere Verfahren an, indem man entweder die ätherischen Öle mit flüchtigen Lösungsmitteln oder mit Fett auszieht oder sie von Fett absorbieren läßt.

Man unterscheidet:

A. Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln.

B. Extraktion mit nicht flüchtigen Lösungsmitteln, d. h. Fetten,

1. ohne Anwendung von Wärme: Enfleurage.
2. in der Wärme: Mazeration.

Welche von den genannten Arbeitsweisen sich bei den einzelnen Blütenarten am besten zur Gewinnung der in ihnen

enthaltenen Duftstoffe eignet, hat man in Südfrankreich durch langjährige Erfahrung festgestellt.

Man wendet die Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln an bei Rosen, Parma- und Viktoriaveilchen, Orangenblüten, Jasmin, Tuberosen, Jonquillen, Cassie und Reseda, seltener bei Nelken, Maiglöckchen, Heliotrop, Flieder, Levkojen, Narzissen und Mimosen. Auf dieselbe Weise stellt man aus dem sogenannten *„Mousse de chêne"*, das aus der Flechte *Evernia prunastri* besteht, ein konkretes Öl her.

Die Enfleurage gibt die besten Ergebnisse bei Jasmin, Tuberosen, Jonquillen, Maiglöckchen und Reseda.

Das Mazerationsverfahren endlich benutzt man bei Rosen, Orangenblüten, Veilchen, Cassieblüten und Maiglöckchen.

Wie man sieht, lassen sich einige der aufgeführten Blüten, z. B. Rosen, Cassie und Veilchen, erfolgreich entweder mit flüchtigen Lösungsmitteln oder mit warmem Fett behandeln. Es hatte sich schon längst herausgestellt, daß Jasmin und Tuberosen bei diesen beiden Methoden ganz ungenügende Ausbeuten geben, während nach dem Enfleurageverfahren sehr befriedigende Resultate erzielt werden. Auf diesen Umstand machte zuerst Passy[1]) aufmerksam und gab für das verschiedene Verhalten der einzelnen Blütenarten folgende Erklärung:

„Die Blüten teilen sich in zwei Kategorien, von denen die eine, zu der die Rosen und Orangen gehören, ihren Duftstoff fertig enthalten. Bei der anderen, zu der z. B. Jasmin und Tuberosen zu rechnen sind, ist kein ätherisches Öl oder nur unbedeutende Mengen davon fertig gebildet vorhanden. Diese produzieren aber fortwährend Riechstoffe durch die Lebenstätigkeit der Zelle. Tötet man nun die Blüten durch Petroläther oder warmes Fett, so hört natürlich die an den Lebensprozeß gebundene Bildung von ätherischem Öl auf. Legt man die abgeschnittene Blume auf Fett, so lebt sie noch eine ganze Weile weiter und entsendet Düfte in die Luft, aus der sie dann während des Enfleurageprozesses von dem Fett absorbiert werden."

Bei der experimentellen Nachprüfung dieser Hypothese kam Hesse[2]) zu dem überraschenden Resultat, daß bei Jasmin die Ausbeute an ätherischem Öl bei der Enfleurage zehnmal so groß ist wie bei der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln. Bei den Tuberosen ist das Verhältnis noch günstiger. Aus

---

[1]) Compt. rend. **124** (1897), 783; Bull. Soc. Chim. III. **17** (1897), 519.

[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 293, 2928; **36** (1903), 1465.

diesen wertvollen Untersuchungen geht hervor, daß sich der Riechstoff bei Jasmin und Tuberose während der Dauer der Enfleurage stets von neuem bildet und von dem Fett absorbiert wird. Es ergibt sich hieraus die Überlegenheit der Enfleurage gegenüber dem Extraktionsverfahren für einzelne Blütensorten. Bei anderen Blüten trifft dies jedoch nicht zu; so lieferten nach Hesse und Zeitschel[1]) 1000 kg Orangenblüten bei der Enfleurage rund 100, bei der Mazeration 400 und bei der Destillation mit Wasserdampf 1200 g Öl (von denen ca. 400 g in das Wasser übergehen).

A. Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln.

Der Erste, der die Verwendung flüchtiger Lösungsmittel zur Extraktion von Blüten vorgeschlagen hat, war Robiquet. In einer im Jahre 1835 erschienenen Abhandlung[2]) führt er aus, daß einige Pflanzen, wie z. B. Jonquille, Jasmin, Heliotrop und Tuberose, trotz ihres lieblichen Geruchs, auf die gewöhnliche Weise kein ätherisches Öl liefern. Er fand, daß man den Riechstoff der Jonquillen durch Ausziehen mit Äther und Verdunsten dieses niedrig siedenden Lösungsmittels gewinnen könne. Im folgenden Jahre stellte L. A. Buchner[3]), angeregt durch den erfolgreichen Versuch Robiquets, fest, daß die Extraktion mit Äther auch bei anderen Blüten mit leicht vergänglichem Aroma, z. B. denen von *Philadelphus coronarius, Tilia europaea* und *Reseda odorata* gut ausführbar sei. In derselben Weise verfuhr Favrot[4]), als er im Jahre 1838 die Duftstoffe der „flores Acaciae“

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 245.

[2]) *Recherches sur l'arome de la jonquille.* Journ. de Pharm. **21** (1835), 335; Buchners Repert. f. d. Pharm. **54** (1835), 249; Pharm. Zentralbl. **1835**, 553.

[3]) Versuche zur Extraktion von Blüten mit Äther. Buchners Repert. f. d. Pharm. **56** (1836), 382.

[4]) Journ. de Chim. méd. **1838**, 221; Pharm. Zentralbl. **1838**, 442.

(also wohl von *Robinia Pseudacacia?*) sowie der Blüten von *Syringa vulgaris* mit Äther auszog.

Sehr eingehend beschäftigte sich Millon[1]) in Algier mit der Extraktion von Blüten durch flüchtige Lösungsmittel. Er empfahl zu diesem Zweck Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Holzgeist und die flüchtigsten Anteile des Benzins.

Millon brachte die Blüten in einen *„appareil à déplacement"*, füllte mit Äther auf und erneuerte diesen nach 10 bis 20 Minuten. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Extrakt bewahrte er offen auf, weil er glaubte, daß der Zutritt der Luft günstig auf den Riechstoff wirke. Es ist dies aber nur eine Täuschung; wird nämlich das Lösungsmittel nicht sehr sorgfältig unter Zuhilfenahme des Vakuums entfernt, so riecht man die geringsten Spuren noch, wenn das Extrakt in einem geschlossenen Gefäße aufbewahrt wird. Es war Millon nicht unbekannt, daß die Hauptmenge des Extrakts aus Pflanzenwachs besteht, das in Alkohol fast unlöslich ist, und er bestimmte aus der Gewichtsdifferenz des Extrakts, vor und nach der Behandlung mit Alkohol, die Menge des in ihm enthaltenen Riechstoffs.

Auch auf die Bedeutung der Tageszeit für die Ernte machte Millon aufmerksam. Nelken müssen nach 2- bis 3stündiger intensiver Besonnung, Rosen des Morgens, wenn sie vollständig aufgeblüht sind, Jasminblüten vor Sonnenaufgang geerntet werden. Cassie riecht für ein geübtes Organ verschieden, je nachdem die Blüte morgens, mittags oder abends gesammelt ist. Zur Extraktion werden von Millon empfohlen: Orangenblüten, Tuberosen, Heliotrop, Levkojen und Narzissen.

Die Verwendung des jetzt allgemein gebräuchlichen Petroläthers an Stelle von Äther ist von H. Hirzel[2]) in Leipzig vorgeschlagen worden; seine zu diesem Zwecke konstruierten Apparate waren bereits im Jahre 1864 in Frankreich, England, Österreich und mehreren Staaten Deutschlands patentiert. Das Problem, die Extraktion unter Verwendung von Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Petroläther zu einem technisch brauchbaren Verfahren zu gestalten, versuchte auch um dieselbe Zeit A. Piver.[3]) Die Benutzung von Methylchlorid als Lösungsmittel befürwortete Camille Vincent.[4])

Zu Anfang der siebziger Jahre arbeitete Louis Roure[5]) ein Verfahren aus, durch Extraktion von Blüten höchst konzentrierte

[1]) *Mémoire sur la nature des Parfums et sur quelques fleurs cultivables en Algérie.* Journ. de Pharm. et Chim. III. **30** (1856), 407; Compt. rend. **43** (1856), 197.

[2]) Hirzels Toiletten-Chemie. III. Aufl. Leipzig 1874, S. 77.

[3]) Ibidem S. 79.

[4]) Piesse, *Chimie des parfums.* 1903, S. 69.

[5]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1900**, 27.

Parfüms in Gestalt alkohollöslicher Produkte zu gewinnen, die als *„Essences concrètes"* im Jahre 1873 auf der Wiener Weltausstellung erschienen. Einen sehr komplizierten Apparat ließ sich Laurent Naudin[1]) 1875 patentieren, der unter anderem auch gestattete, die Destillation des mit Riechstoff beladenen Lösungsmittels im Vakuum vorzunehmen.

Industrielle Anwendung findet das Verfahren der Extraktion von Blüten mit flüchtigen Lösungsmitteln erst seit 25 bis 30 Jahren. Massignon errichtete zu dieser Zeit eine Extraktionsanlage in Cannes, deren Apparate den in der Zuckerindustrie gebräuchlichen Diffuseuren nachgebildet waren. Das mit dem Blumenduft gesättigte Lösungsmittel wurde in einer Vakuumdestillierblase verdampft. Als Extraktionsmittel versuchte Massignon zuerst Äther, Schwefelkohlenstoff, Methylchlorid und Benzol, schließlich kam er zu der Überzeugung, daß für seine Zwecke ein gereinigter Petroläther vom spez. Gewicht 0,650 am geeignetsten sei. Später verkaufte Massignon seine Fabrik und seine Patente an Léon Chiris. Allmählich wurden weitere Fabriken mit Blütenextraktionsanlagen ausgerüstet, und gegenwärtig zählt man in Grasse etwa 15 größere derartige Betriebe. In Jaffa errichtete Garnier eine Fabrik zur Extraktion von Cassieblüten und in Kara-Sarlii bei Karlovo in Bulgarien eine solche, um Rosen nach der Extraktionsmethode zu behandeln. Neuerdings ist auch in Neu-Caledonien eine Anlage zum Extrahieren von Cassie und anderen, hierzu auf der Insel angebauten Blumen eingerichtet worden.

Die praktische Ausführung des Verfahrens der Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln zerfällt in vier Teile:

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels.
2. Methodische Erschöpfung der Blüten.
3. Verdampfung des Lösungsmittels und Gewinnung des mit Riechstoffen beladenen Blütenwachses *(cire parfumée)*.
4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels.

1. Wahl und Reinigung des Lösungsmittels. Das in den meisten Fällen angewandte Lösungsmittel ist Petroläther vom spez. Gewicht 0,650 (15°); man reinigt ihn durch aufeinander-

[1]) Bull. Soc. Chim. II. 38 (1882), 586 bis 600.

folgende Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge, wäscht mit Wasser aus und fraktioniert über festem Paraffin in einer mit Kolonne versehenen Blase, um die leichtesten und schwersten Anteile zu entfernen. Seltener benutzt man Benzol, da dies den Nachteil hat, stark gefärbte Extrakte zu geben. Schwefelkohlenstoff ist unbrauchbar, weil er stets einen unangenehmen Geruch hinterläßt. Ebensowenig hat sich Tetrachlorkohlenstoff bewährt. Der Verwendung des Äthers steht sein hoher Preis im Wege.

2. Methodische Erschöpfung der Blüten. Die Extrakteure der feststehenden Extraktionsapparate sind zylindrische Gefäße von verschiedener Größe, in der Regel von etwa 500 Litern Inhalt, in die 3 bis 4 zur Aufnahme der Blüten bestimmte, niedrige Zylinder aus Drahtgeflecht oder gelochtem Blech übereinandergesetzt werden. Die Extrakteure sind luftdicht durch einen abnehmbaren Deckel verschließbar und werden in verschiedener Weise so aufgestellt, daß das Lösungsmittel mit Hilfe einer Pumpe zwischen den einzelnen Gefäßen zirkulieren kann. Sie stehen im Kreise oder in Reihen und sind entweder sämtlich nebeneinander (Fig. 55, S. 268) oder in zwei Etagen übereinander angeordnet (Fig. 54, S. 267).

Nachdem von jeder Füllung 3 bis 4 Auszüge *(lavages)* gemacht sind, werden die Blüten durch neue ersetzt, was in der Regel nach 24 Stunden geschieht, so daß das Extraktionsmittel jedesmal 6 bis 8 Stunden mit den Blüten in Berührung bleibt. Nur wenn während der hohen Ernte die Zeit drängt, wechselt man die Blüten alle 8 oder sogar alle 4 bis 5 Stunden, erzielt aber dann eine unvollständige Erschöpfung des Materials.

Jede Blütenfüllung wird in der Regel dreimal extrahiert, seltener zwei- oder viermal. Man nimmt zur dritten (oder letzten) Extraktion frischen Petroläther, zur zweiten Extraktion solchen, der zu einer früheren dritten gedient hat und zur ersten Extraktion (also zu den frischen Blüten) solchen, der einmal zur zweiten und einmal zur dritten Extraktion benutzt worden ist. Das Lösungsmittel einer jeden Extraktion wird in einem besonderen Behälter aufgefangen.

Ob dieselbe Blütenmenge zwei-, drei-, viermal oder noch öfter extrahiert wird, hängt von der Art der zu behandelnden Blüten und von der Ansicht des betreffenden Fabrikanten ab.

Ebenso sind die Meinungen darüber verschieden, wie häufig man denselben Petroläther benutzen kann, ehe man ihn der Destillation unterwirft.

In einzelnen Fällen hat man, um die Ausbeute zu erhöhen, die Extrakteure zum Anwärmen eingerichtet, hat dabei aber nur eine größere Ausbeute an Pflanzenwachs, nicht aber an Riechstoffen erzielt.

3. Verdampfung des Lösungsmittels. Man arbeitet in einer oder mehreren Blasen unter Atmosphärendruck oder im Vakuum. Gewöhnlich läßt man das Lösungsmittel zunächst in einer großen Blase unter Atmosphärendruck verdampfen, bis die Temperatur fast zu dem Punkt gestiegen ist, bei dem der Duft des Riechstoffes an Feinheit einbüßen würde, dann setzt man die Verdampfung in einer Vakuumblase fort und beendigt sie schließlich in einem Glaskolben.

Die letzten Spuren des Lösungsmittels werden entfernt, indem man in die geschmolzene Wachsmasse kleine Mengen absoluten Alkohols einführt, wodurch ein stürmisches Aufwallen entsteht.

Die so erhaltenen Blütenextrakte werden als „konkrete Öle" *(Essences concrètes)* bezeichnet. Die daraus in der unten beschriebenen Weise hergestellten alkoholischen Auszüge heißen „Blütenextraits" *(Extraits aux fleurs)* und die nach Entfernung des Alkohols verbleibenden reinen Öle *„Quintessences"*.[1])

4. Wiedergewinnung des Lösungsmittels. Bei der Kostspieligkeit des Lösungsmittels sucht man durch zweckentsprechende Vorkehrungen Verluste möglichst zu vermeiden. Deshalb benutzt man recht große und gut gekühlte Schlangen, um die Dämpfe aus den Blasen, Extrakteuren und Reservoiren zu kondensieren. Auch muß das Auspuffrohr der Vakuumpumpe mit einem gut wirkenden Kühlsystem verbunden werden. Arbeitet man ohne Vakuum, so sind die Petrolätherverluste geringer, allein das Verdampfen unter Atmosphärendruck hat den bereits erwähnten Nachteil, daß die gegen Wärme sehr empfindlichen Blumendüfte durch die höhere Temperatur leiden.

Das nach beendigter Extraktion den Blüten noch anhaftende Lösungsmittel entfernt man, indem man in die durch Rohre mit dem Kühler verbundenen Extrakteure direkten Dampf einleitet,

---

[1]) Jeancard et Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904, S. 12.

oder indem man die Blüten aus den Extraktionsgefäßen in eine Blase füllt und dort das flüchtige Extraktionsmittel mit Wasserdampf abtreibt.

Ausbeuten. Diese wechseln sehr stark, je nach dem angewandten Lösungsmittel, der Temperatur, bei der man arbeitet, und der Dauer der Extraktion.

Es werden bei der Extraktion mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur an konkreten Ölen erhalten von je 1 kg:

Viktoria-Veilchen	1,5	bis	1,8	g
Rosen	1,7	„	2,5	„
Orangenblüten	2,0	„	4,0	„
Jasmin	1,6	„	2,25	„
Cassie	3,5	„	5,0	„
Reseda	1,3	„	1,5	„

Entfernung des Pflanzenwachses aus den konkreten Ölen. Zu diesem Zwecke behandelt man die erhaltenen Extrakte *(Essences concrètes)* mit starkem Alkohol, durch mehrtägiges Schütteln in Glasflaschen, meist unter Anwendung von Schüttelmaschinen *(batteuses)*. Dann trennt man den Alkohol vom Ungelösten und kühlt ihn längere Zeit unter 0° ab; das dadurch ausgeschiedene Wachs beseitigt man durch Filtrieren, setzt eine Kochsalzlösung hinzu und hebt den obenauf schwimmenden Riechstoff ab, aus dem man, wenn notwendig, die letzten Spuren Alkohol im Vakuum entfernt.

Da sich beim Schütteln mit Alkohol das Pflanzenwachs zusammenballt und dann seine riechenden Bestandteile nur sehr schwer abgibt, so mischt man nach dem Vorschlage Massignons[1]) das Pflanzenwachs mit einem geruchlosen und sehr harten Mineralwachs, wodurch man eine Masse erhält, die im Mörser zerkleinert werden kann und die beim Behandeln mit Alkohol in diesem suspendiert bleibt und sich leichter ausziehen läßt.

Beschreibung der Arbeitsweise in der in Fig. 54 S. 267 abgebildeten Extraktionsbatterie.

In der schematischen Zeichnung sind die Extrakteure mit E_1 und E_2 bezeichnet. Sie haben einen Inhalt von etwa 500 l und sind innen durch 3 bis 4 Siebböden aus gelochtem Blech oder durch Drahtkörbe abgeteilt.

[1]) P. Jeancard, *Volatile solvents applied to flowers.* The American Perfumer 1 (1907), 10.

An dem luftdicht schließenden Deckel sind zwei Rohre angebracht, von denen das eine zum Einführen des Lösungsmittels, das andere zur Entlüftung des Apparats dient. Die Rohre haben ein biegsames Endstück und können durch Schrauben leicht auf dem Deckel befestigt werden. Der Boden des Extrakteurs verläuft schwach konisch, was ein vollständiges Entfernen des Lösungsmittels durch das in der Mitte angebrachte Rohr ermöglicht.

S stellt einen Kühler dar, in dem die entweichenden Dämpfe verdichtet werden; das Kondensat sammelt sich bei *V* und fließt in das Reservoir R_4; die nicht kondensierten Gase und die Luft entweichen durch das Rohr *s*. S_1 und S'' sind die zu den Blasen *A* und A_1 gehörigen Kühler.

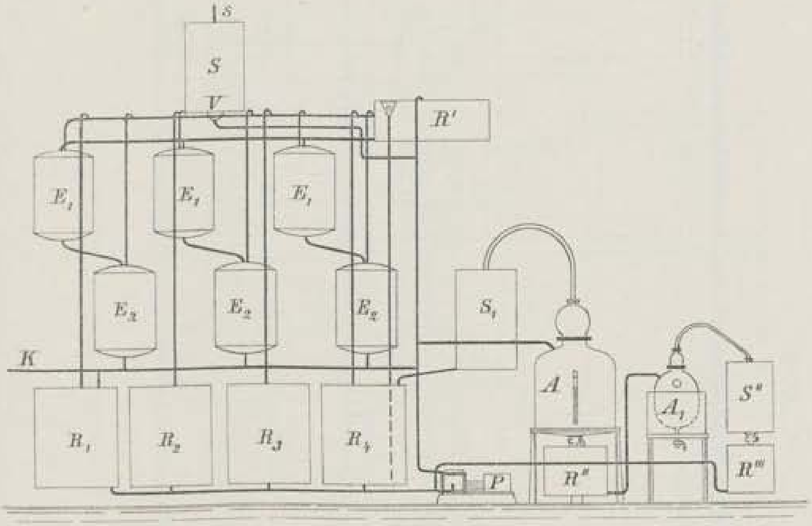


Fig. 54.

Schematischer Aufriß einer Extraktionsbatterie.

A, eine größere Blase zur Destillation unter Atmosphärendruck, ist mit einem Glasrohr zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes und einem Thermometer versehen. Das Destillat geht durch den Kühler S_1 in das Reservoir R_4, den Destillationsrückstand läßt man in das Gefäß R'' fließen.

A_1 ist eine Vakuumblase, die durch ein Wasserbad geheizt werden kann. Man füllt sie, indem man die Flüssigkeit aus R'' einsaugt. Das vom Riechstoff getrennte Lösungsmittel befindet sich in R''', von wo es durch die Zirkulationspumpe nach den großen Behältern geschafft wird.

R_1, R_2, R_3, R_4 sind 4 Vorratsgefäße von ungefähr 2000 l Inhalt, mit Flüssigkeitsständen und Entlüftungsrohren ausgerüstet und mit der Pumpe und den Extrakteuren durch das Rohrsystem verbunden.

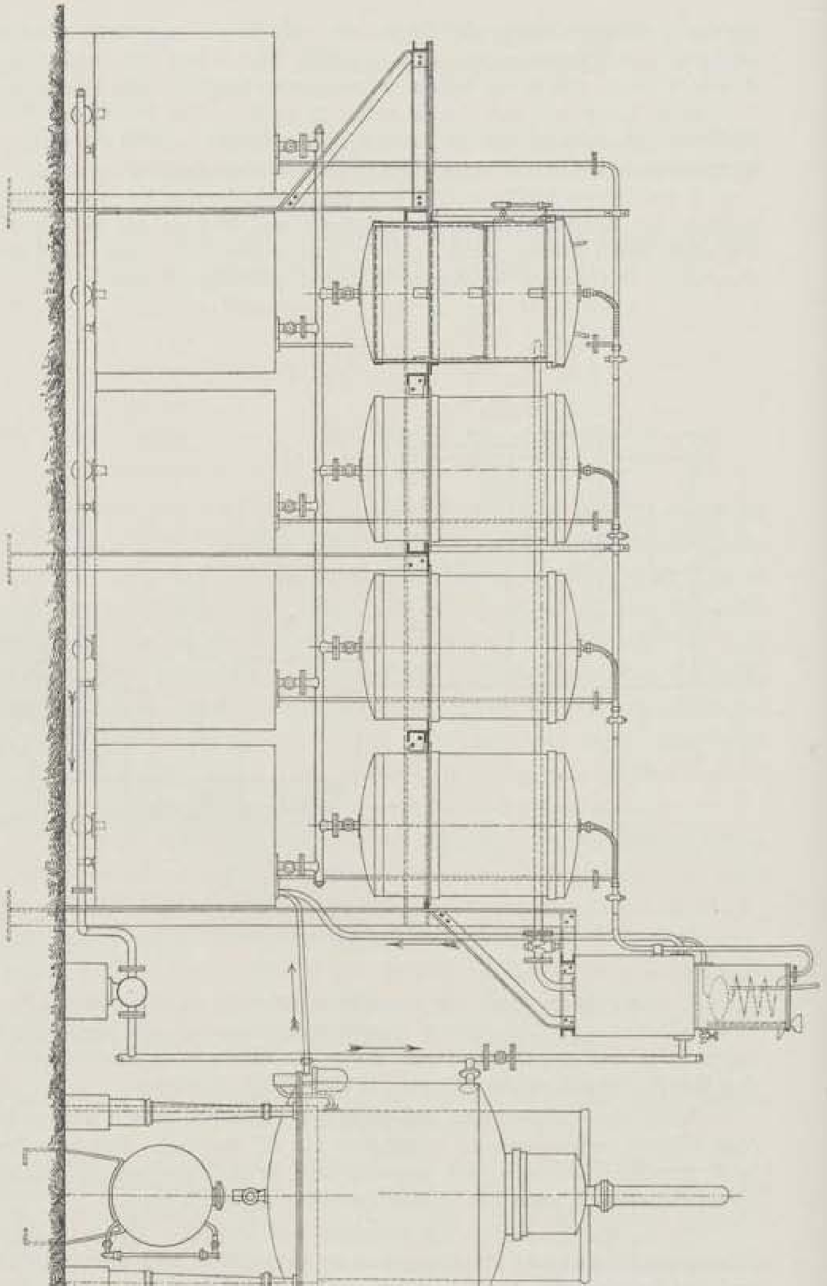


Fig. 55.

Vorderansicht einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

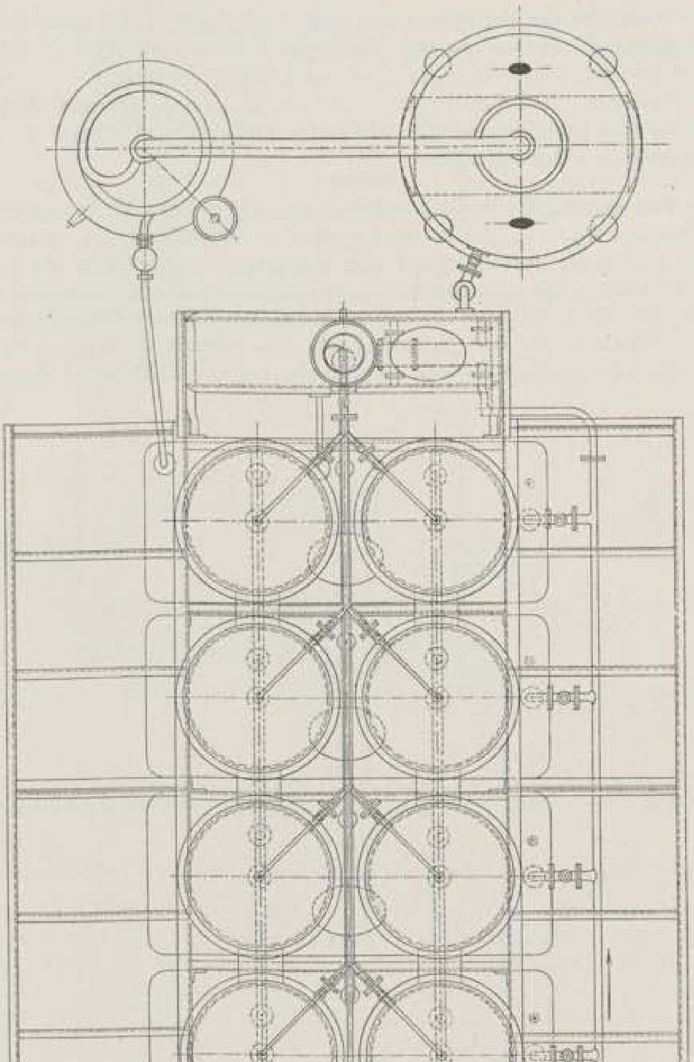


Fig. 56.

Grundriß einer Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

Das Füllen der Extrakteure geschieht von R' aus, wohin das betreffende Lösungsmittel jedesmal aus den anderen Reservoiren mit Hilfe der Pumpe P geschafft wird. Am oberen Teile ist ein Überlauf angebracht.

Die Rohre sind durch eine starke Linie bezeichnet. An allen Apparaten und an den Kreuzungspunkten der Rohre befinden sich Hähne mit einem oder mehreren Durchgängen.

Das gereinigte Lösungsmittel tritt durch das Rohr K ein und fließt in die Behälter R_2, R_3, R_4, die bis zu ungefähr $^4/_5$ vollgefüllt werden. Dann bringt man die Blüten auf die Siebe der Extrakteure E_1, befestigt die Deckel, schraubt die Zufluß- und Entlüftungsrohre an und läßt das Lösungsmittel aus R' in die drei Extrakteure E_1 laufen, bis es die Blüten vollständig bedeckt. Dann füllt man die drei Extrakteure E_2 und bedeckt die Blumen mit dem Lösungsmittel aus den oberen Extrakteuren, deren Blüteninhalt darauf mit

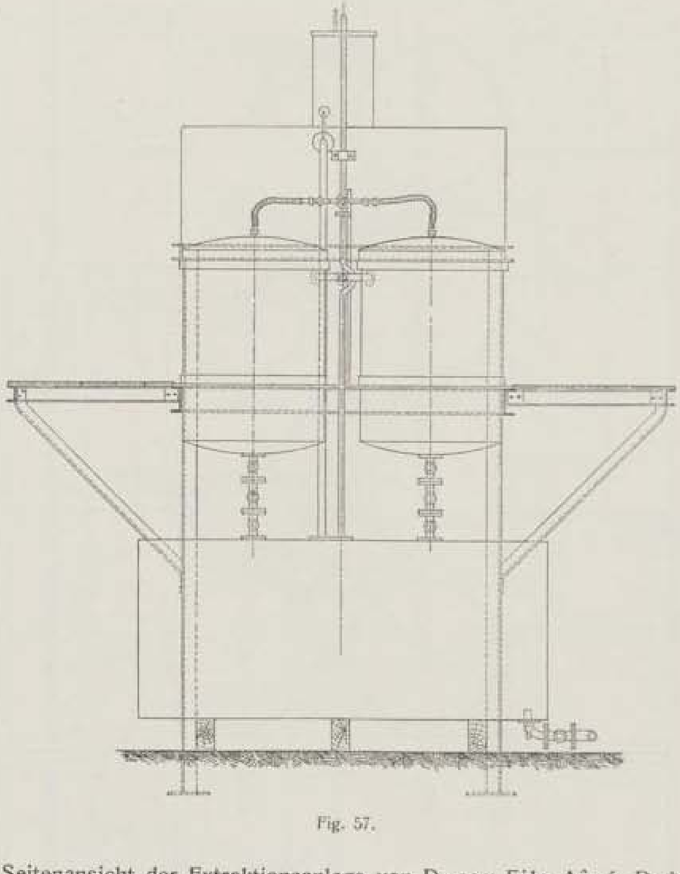


Fig. 57.

Seitenansicht der Extraktionsanlage von Deroy Fils Aîné, Paris.

neuem Lösungsmittel zusammengebracht wird. In dieser Weise werden die Blüten gewöhnlich dreimal hintereinander extrahiert. Diese drei Extraktionen macht man in 24 Stunden, nur wenn man sehr eilig ist, in 8 Stunden oder gar in 4 bis 5 Stunden.

Die von jeder Extraktion erhaltene Flüssigkeit wird getrennt aufbewahrt, der Behälter R_1 enthält die erste Extraktion, und wenn der Petroläther genügend mit Riechstoff beladen ist, destilliert man ihn in der großen Blase *A*, dann unter vermindertem Druck in der Blase A_1 und schließlich in einem Glaskolben ab.

Von den ausgezogenen Blüten läßt man das Lösungsmittel gut abtropfen und destilliert sie dann in einer großen Blase mit Wasserdampf, um den ihnen noch anhaftenden Petroläther zu gewinnen.

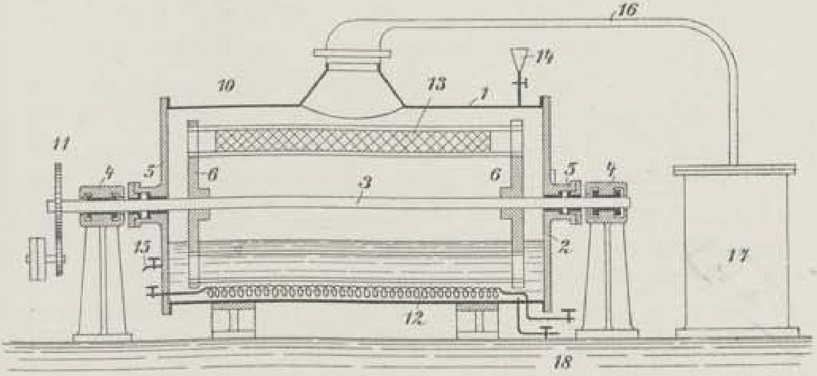


Fig. 58.

Längsansicht des Garnierschen Extraktionsapparates.

Beschreibung des Garnierschen Apparats zur Extraktion von Blüten.

Der in Fig. 58 bis 60 abgebildete, von Garnier[1]) konstruierte Apparat zur Extraktion von Blüten besteht aus einem feststehenden äußeren Zylinder *1* (Fig. 58 u. 59), der an der Stirnseite bei *2* eine durch einen Mannlochdeckel dicht verschließbare Öffnung hat. Im Innern des Zylinders befindet sich eine durch eine Welle *3* (Fig. 58) um die Längsachse drehbare Trommel. Die Welle geht mittels Stopfbüchsen *5* durch den äußeren Zylinder *1* hindurch und läuft in den Lagern *4*.

Auf dem äußeren Rande der Stirnscheiben *6* (Fig. 60) der Trommel sind 12 kreisrunde, kranzförmig angeordnete Löcher *7* angebracht. Jedes dieser Löcher ist mit dem ihm auf der anderen Seite der Trommel gegenüberliegenden Loche durch einen Kranz von Stäben verbunden, die zusammen einen Hohlzylinder bilden. In diese Hohlzylinder, von denen die Trommel

[1]) Vgl. S. 263.

12 Stück enthält, können walzenförmige, aus gelochtem Blech angefertigte, korbartige Gefäße *13* (Fig. 58) hineingeschoben werden.

Die Trommel wird durch die Zahnradübersetzung *11* in rotierende Bewegung versetzt. Eine Schlange *12* erlaubt die im Zylinder enthaltene Flüssigkeit anzuwärmen. Der ganze Apparat ist durch ein Übersteigrohr *16* mit einem Kühler *17* verbunden und kann deshalb auch als Destillierapparat benutzt werden.

Soll der Apparat in Tätigkeit gesetzt werden, so schiebt man die mit Blüten gefüllten, zylindrischen Körbe *13* durch das Mannloch *2* (Fig. 59) in

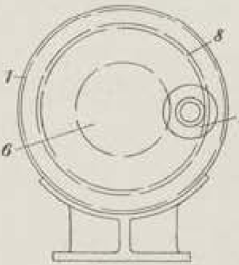


Fig. 59.

Seitenansicht des Garnierschen Extraktionsapparates.

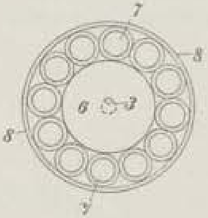


Fig. 60.

Seitenansicht der inneren Trommel des Garnierschen Extraktionsapparates.

die Trommel. Nun wird die Extraktionsflüssigkeit, also Petroläther, durch den Trichter *14* (Fig. 58) eingeführt, bis sie so hoch steht, daß der unterste, mit Blüten gefüllte Korb vollständig davon bedeckt wird. Wird die Trommel jetzt gedreht, so werden alle Körbe nach der Reihe in die Flüssigkeit eingetaucht. Nach Erschöpfung der Blüten wird die Flüssigkeit durch den am unteren Teile des Zylinders befindlichen Hahn *18* abgezogen. Dann läßt man durch ein ebenfalls unten angebrachtes Rohr direkten Dampf einströmen, um das den Blüten noch anhaftende Lösungsmittel durch Destillation wiederzugewinnen.

B. Extraktion mit einem nicht flüchtigen Lösungsmittel.

1. Ohne Anwendung von Wärme: Absorption oder Enfleurage à froid.

Das für diejenigen Blüten, die auch im abgeschnittenen Zustande fortwährend ätherische Öle produzieren (s. S. 260), in Anwendung kommende Absorptionsverfahren (kurz „*Enfleurage*" genannt) beruht auf der Fähigkeit von Fetten oder fetten Ölen, das verduftende Öl der Blüten aufzunehmen und festzuhalten, und wird in verhältnismäßig sehr primitiver Weise ausgeführt. Es kommt praktisch, wie schon S. 260 erwähnt, in Betracht für Jasmin, Tuberose, Jonquille, Maiglöckchen und Reseda.

Man benutzt zur Enfleurage sogenannte „*Châssis*", d. h. Holzrahmen von etwa 5 cm Höhe und 50 bis 80 cm im Quadrat, die in ihrer Mitte eine Glasplatte tragen. Letztere wird beiderseits mit einer ca. 3 mm hohen Fettschicht bestrichen, wobei man ringsherum einen etwa 4 cm breiten Rand läßt (Fig. 61, S. 274), und dann werden auf eine dieser Fettschichten die Blüten (ohne Kelche) gestreut *(enfleurer)* (Fig. 62, S. 275). Zur Vergrößerung der Oberfläche des Fettes werden meist noch mit einem Spatel gitterartige Furchen gezogen. Derartig präparierte Châssis werden über mannshoch (ca. 35 bis 40 Stück) aufeinander gestellt, so daß sich die Blüten überall in einer Art Kammer zwischen zwei Fettschichten befinden, die die Duftstoffe aufnehmen. Je nach der Art der Blüten bleiben diese verschieden lange auf den Châssis liegen, und zwar Jasmin 24 Stunden, Jonquille 48 Stunden und Tuberose 72 Stunden; die letzteren Blüten werden außerdem im geschlossenen Zustande auf das Fett gebracht und öffnen sich erst hier; bringt man sie bereits geöffnet auf die Châssis, so sind sie schon am nächsten Tage verdorben *(pourri)*. Haben die Blüten die genügende Zeit auf den Châssis gelegen, so werden sie durch Abklopfen oder mit

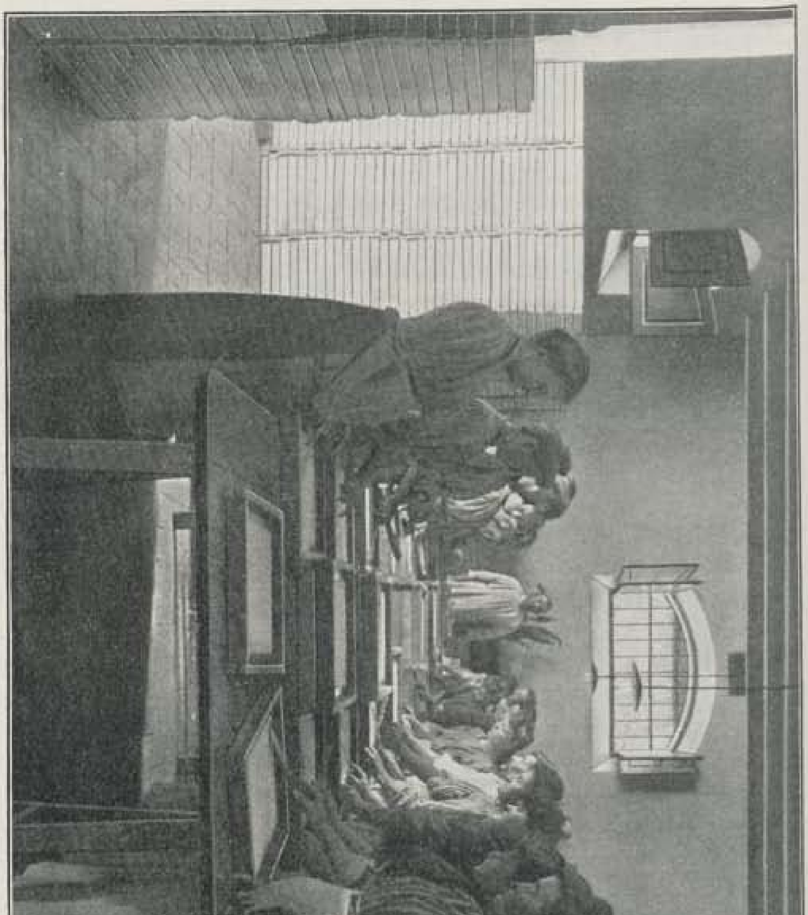


Fig. 61.

Auftragen von Fett auf die Châssis (*Pâtage des châssis*).
Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

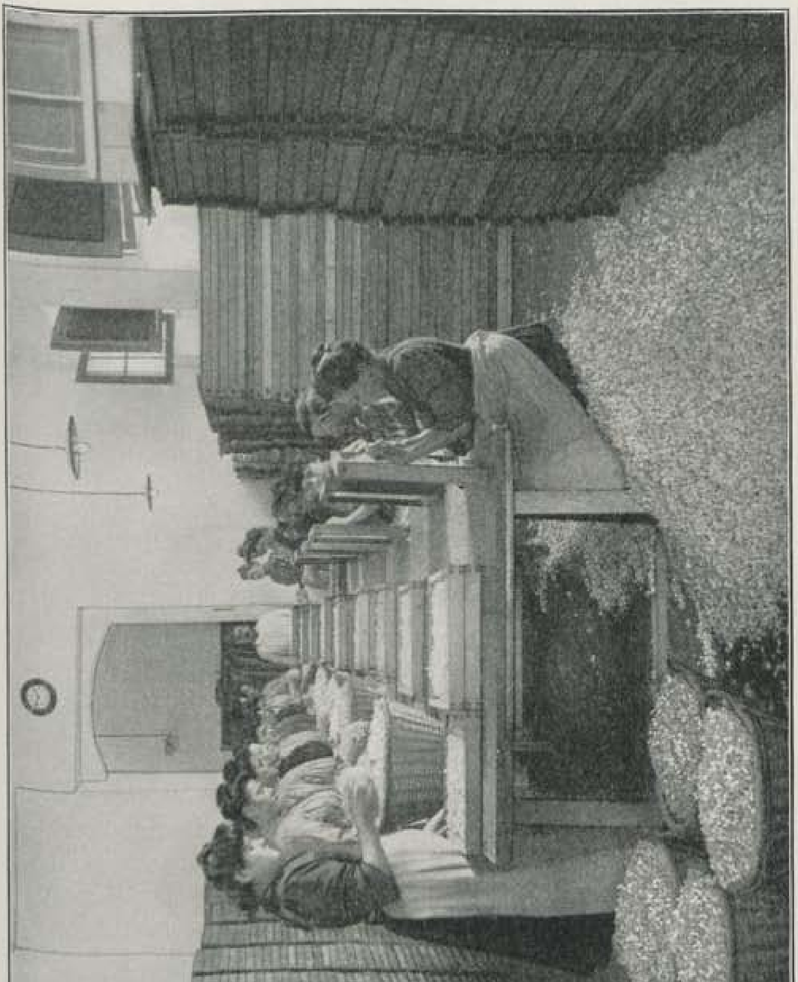


Fig. 62.

Enfleurage (links) und Défleurage (rechts). Längs der Wände die aufeinander gestellten Châssis. Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

den Fingern entfernt *(défleurer)* (Fig. 62, S. 275), und die Châssis nunmehr von neuem beschickt, aber in umgekehrter Weise, indem jetzt die Blüten auf diejenige Fettschicht gestreut werden, die vorher als obere fungierte, damit sich das Fett möglichst gleichmäßig mit den Duftstoffen belädt. Diese Prozedur kann nun beliebig oft wiederholt werden, bis das Fett genügend Öl aufgenommen hat. Hiernach richtet sich der Preis der „Pomade" *(Pommade française)*, die um so teurer ist, je öfter das Fett mit Blüten behandelt worden ist; gewöhnlich geschieht das etwa 30 mal.

Die Gewinnung einer guten Pomade ist in erster Linie von der Beschaffenheit des Fettes abhängig, dessen Reinigung mit der größten Sorgfalt geschehen muß. Da Schweinefett zu weich und Rinderfett zu hart ist, verwendet man zur Enfleurage ein Gemisch beider, beispielsweise ein solches von 40 Teilen Rinder- mit 60 Teilen Schweinefett, oder man nimmt in den heißesten Monaten ein Gemenge von gleichen Teilen beider Fettsorten. Das Fett frischgeschlachteter Tiere wird in Stücke geschnitten, und alle schlecht riechenden und unreinen Teile werden entfernt. Das für gut befundene wird zerkleinert, in einem besonderen Apparat zu einer gleichmäßigen Masse zerrieben und von Häuten, Fasern, Gewebeteilen und sonstigen Verunreinigungen getrennt. Dann wird die Masse, zur Entfernung anhaftenden Blutes, unter Zusatz von Wasser mit Hilfe eines Mühlsteines solange gemahlen, bis das ablaufende Wasser klar bleibt. Nun wird das Fett bei möglichst gelinder Temperatur in einem mit Dampfheizung versehenen doppelwandigen Gefäße mit etwas Alaun zusammengeschmolzen. Dieser Zusatz bewirkt ein leichtes Koagulieren von Unreinigkeiten, die an die Oberfläche steigen und mit einem Schaumlöffel abgeschöpft werden. Jetzt überläßt man die geschmolzene Masse einige Zeit der Ruhe und filtriert, wenn sich das Wasser abgesetzt hat, durch ein leinenes Tuch. Das so erhaltene reine Fett wird, um es vor dem Ranzigwerden zu bewahren, noch mit verschiedenen Zusätzen versehen. Man digeriert es ca. 1 Stunde lang mit Orangenblüten (nach Pillet 250 g pro 1 kg Fett)[1]) oder auch — seltener — mit Rosenwasser (ca. 40 g pro 1 kg Fett) unter gleichzeitigem Zusatz von Benzoe (etwa

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 34.

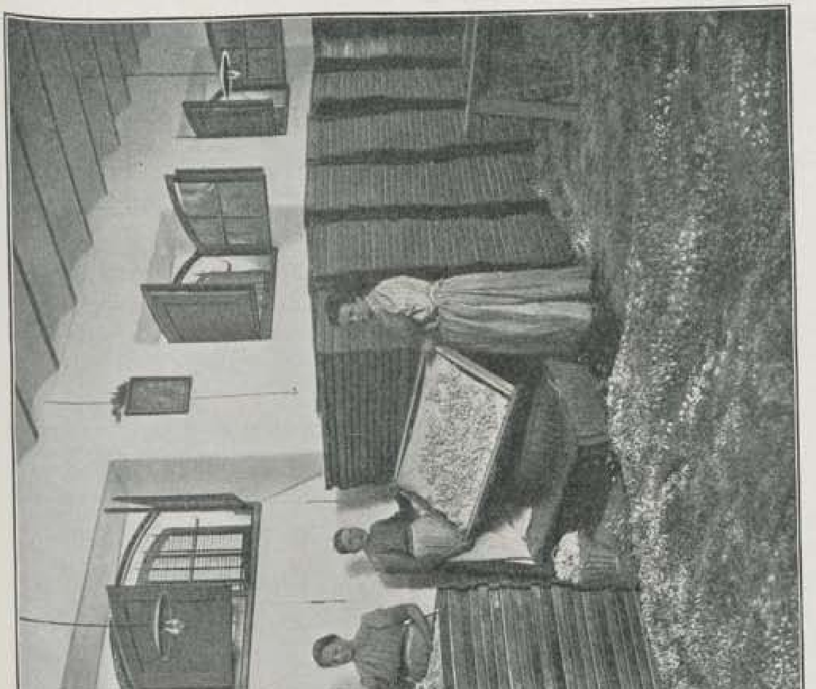


Fig. 63.

Enfleurage unter Benutzung von Öl. Auf dem schräggehaltenen Châssis sieht man das mit Öl getränkte Tuch. Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.

1 bis 3 g pro kg Fett[1]). Hierauf überläßt man das Gemenge mehrere Stunden der Ruhe und zieht das klare, wasserfreie Fett vorsichtig in die Vorratsgefäße ab. Das geschieht im Mai, zur Zeit der Orangenblüte. Das so behandelte Fett *(le corps préparé)* soll vorzüglich haltbar sein. Bisweilen verfährt man auch einfacher, indem man das auf die vorhin beschriebene Weise gereinigte Fett mit Benzoe *(axonge benzoinée)* oder mit Tolubalsam *(axonge toluinée)* digeriert, oder indem man es einige Augenblicke mit Pappelknospen *(axonge populinée)* erhitzt.

Das hier besprochene Verfahren ist das fast allgemein gebräuchliche. In vereinzelten Fällen benutzt man einen anderen Fettkörper, nämlich Olivenöl oder Paraffinöl, die natürlich auch von tadelloser Beschaffenheit sein müssen, aber vorher nicht besonders präpariert werden. Früher wurde in Südfrankreich hauptsächlich Behenöl (von *Moringa pterygosperma* Gärtn.), das nur sehr wenig zum Ranzigwerden neigt, verwendet, es ist aber gegenwärtig mit einem so hohen Zoll belegt, daß es nicht mehr in Frage kommt[2]). Paraffinöl hat vor den Fetten den Vorteil unbegrenzter Haltbarkeit, kommt aber trotzdem aus dem weiter unten angegebenen Grunde weniger zur Anwendung. Bei den Châssis treten dann an die Stelle der Glasplatten Drahtgitter, auf die mit den betreffenden Ölen getränkte wollene Tücher gelegt werden, die man mit den Blüten bestreut. Im übrigen verfährt man wie oben beschrieben. Das parfümierte Öl, *„Huile française“*, *„Huile parfumée“*, *„Huile antique“*, wird schließlich mittels hydraulischer Pressen aus den Tüchern herausgepreßt. Die Gewinnung des reinen Öls aus der Pomade oder der *„Huile française“* geschieht in ähnlicher Weise wie bei den konkreten Ölen. Die Pomade wird mit starkem Alkohol ausgezogen, entweder einfach durch längeres Schütteln in Glasflaschen oder im Fabrikbetriebe mit Hilfe von Apparaten, wie sie Fig. 64 zeigt. Die zylinderförmigen Gefäße haben in ihrem Innern ein Rührwerk, das auf mechanische Weise in Bewegung gesetzt wird und

---

[1]) Vgl. S. Piesse, *Chimie des Parfums*, Paris 1897, S. 59, 60; J.-P. Durvelle, *Fabrication des Essences et des Parfums*. Paris 1908, S. 77. Siehe auch Jeancard et Satie, *Recherches analytiques sur quelques essences de jasmin* [Bull. Soc. Chim. III. **23** (1900), 555] und Hesse, Über ätherisches Jasminblütenöl [Berl. Berichte **34** (1901), 291].

[2]) Heckel, Revue des cultures coloniales **5** (1901), 258.

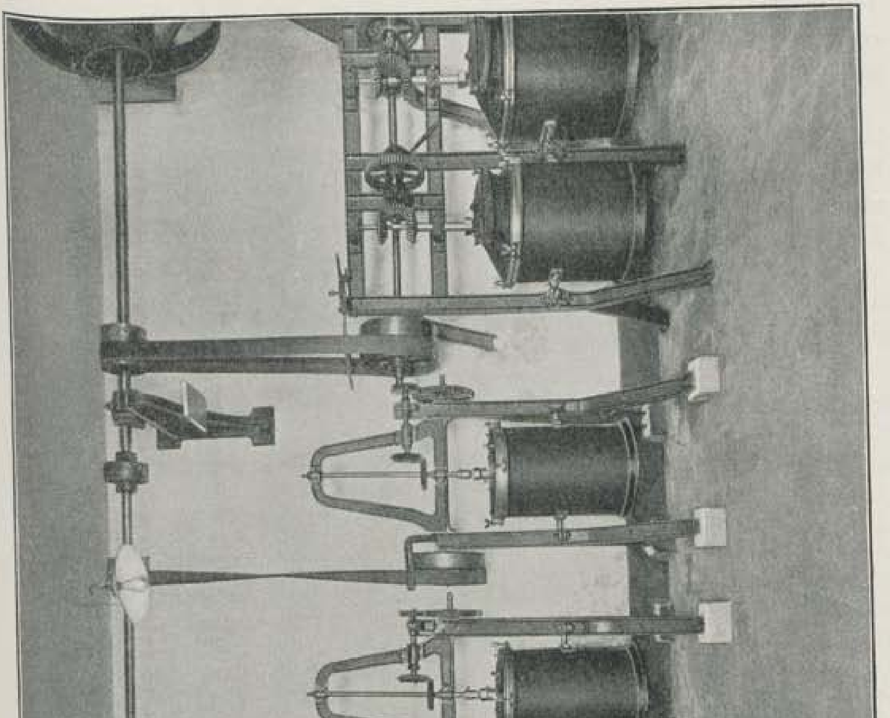


Fig. 64.

**Apparate zum Extrahieren der Pomaden mit Alkohol (*Batteuses à extrait*).
Parfumeries de Seillans, Dép. du Var, Südfrankreich.**

für eine gleichmäßige Vermischung des Fettes mit dem Alkohol sorgt. Die letzten Fettanteile werden auch hier durch Ausfrieren entfernt. Aus den so gewonnenen *„Extraits aux fleurs“* erhält man nach Beseitigung des Alkohols die *„Essences“* [1]).

Das zurückbleibende Fett ist zur Enfleurage nicht mehr brauchbar und findet unter dem Namen *„corps épuisé“* in der Seifenindustrie Verwendung. Die benutzten Blüten dienen meist als Dünger, bisweilen werden sie allerdings auch noch weiter auf *„Essence concrète“* verarbeitet.

Nach Hesse [2]) ist die Enfleurage mit Fett in jeder Beziehung der mit Paraffinöl vorzuziehen, da, wie vergleichende Versuche ergeben haben, Paraffinöl eine geringere Aufnahmefähigkeit für die Duftstoffe besitzt als Fett, wodurch die Ausbeuten an Öl geringer ausfallen. Bei Enfleurage mit Fett lieferten 1000 kg Jasminblüten 1684 g ätherisches Öl, bei Enfleurage mit Paraffinöl nur 1053 g Öl [3]).

Pneumatische Methode. Es hat im Laufe der Zeit nicht an Versuchen gefehlt, das hier beschriebene Enfleurageverfahren zu verbessern, doch sind dabei besondere Erfolge nicht erzielt worden. Am bekanntesten ist die von A. Piver [4]) ausgearbeitete „Pneumatische Methode“, darin bestehend, daß man einen Luft- oder noch besser indifferenten Gasstrom (CO_2) zunächst durch die Blüten und dann durch eine Absorptionsflüssigkeit (flüssiges Fett oder Alkohol) leitet, wobei das Gas die Duftstoffe mitführt, die dann von der betreffenden Flüssigkeit aufgenommen werden. Die Apparate sind derartig eingerichtet, daß das Gas mehrmals hindurchpassiert. Das Verfahren soll den Vorzug haben, daß das Fett mit den Blüten nicht in Berührung kommt und Verluste an Fett daher ausgeschlossen sind, resp. daß man die Verwendung von Fett überhaupt umgehen und direkt zu den *„Extraits aux fleurs“* gelangen kann; praktisch ausgeübt worden ist es wohl niemals.

2. Extraktion mit einem nicht flüchtigen Lösungsmittel in der Wärme:

Infusion, Mazeration oder Enfleurage à chaud.

Bei diesem Verfahren benutzt man als Extraktionsmittel gereinigte (vgl. S. 276) tierische oder pflanzliche Fette (Rinder-

[1]) Jeancard et Satie, *Abrégé de la Chimie des Parfums.* Paris 1904, S. 13.

[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 293 ff.

[3]) Bei der Extraktion mit Petroläther liefern nach Hesse 1000 kg Jasminblüten nur ca. 178 g flüchtiges Öl. Vgl. Berl. Berichte **33** (1900), 1589.

[4]) Der Piversche Absorptionsapparat ist in Wagners Jahresbericht **1864**, S. 499 abgebildet.

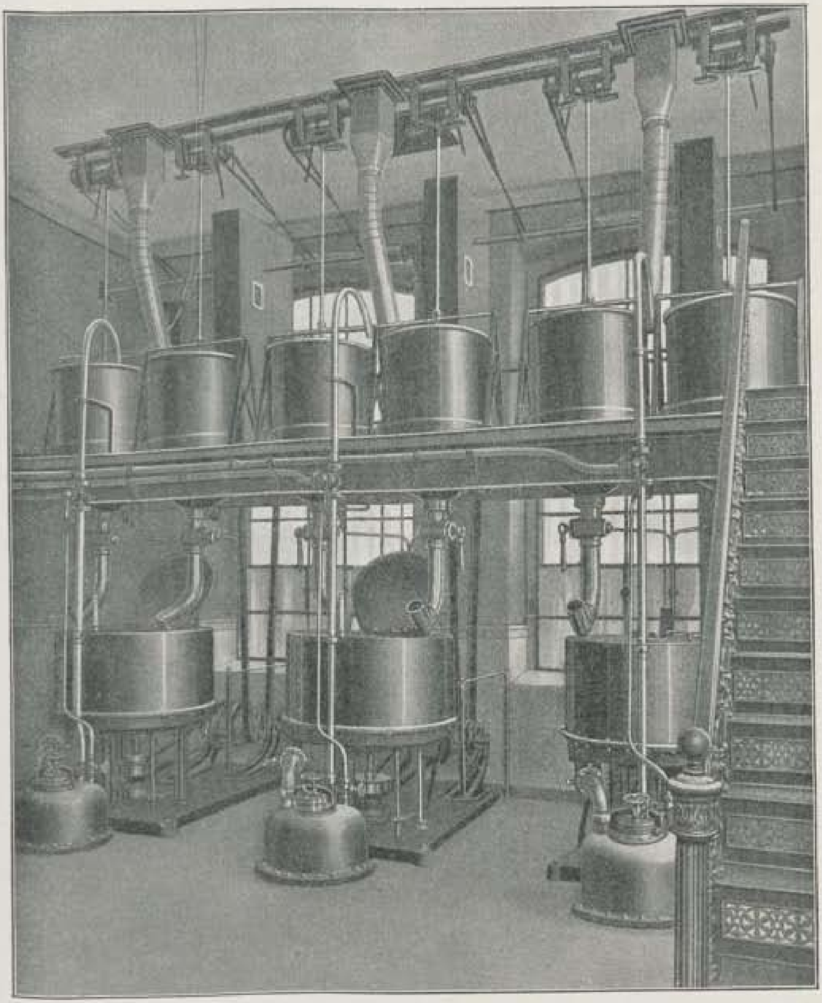


Fig. 65.

Apparate für Mazeration und Trennung des Fettes von den Blüten durch Zentrifugen.
Schimmel & Co.

fett, Schweinefett, Olivenöl) oder auch Paraffinöl. Letzteres eignet sich weniger dazu, da, wie schon bei dem Enfleurageverfahren erwähnt, sein Absorptionsvermögen für Duftstoffe geringer ist als das der Fette. Auch festes Paraffin (Smp. 66°) findet bisweilen Anwendung. Mit diesem erhält man Produkte, die selbst in den Tropen fest bleiben und zu ihrer Versendung keiner besonderen Gefäße bedürfen.

Die zu extrahierenden Blüten werden in das flüssige, auf etwa 50 bis 70° erwärmte Fett hineingebracht, indem man sie entweder direkt in das geschmolzene Fett einträgt oder, in Säckchen aus feiner Leinwand eingebunden, in das Fett hineinhängt. Die Extraktionszeit wechselt je nach der Art des Pflanzenmaterials und dauert bis zu 48 Stunden. Das Aroma der Pomade ist um so feiner, je weniger lange die Pflanzenteile mit dem Fett in Berührung bleiben; andernfalls gehen auch noch andere, den Geruch beeinträchtigende Stoffe in das Fett über. Nach der Extraktion wird das Fett unter Anwendung hydraulischer Pressen oder durch Zentrifugieren (Fig. 65, S. 281) von den Pflanzenteilen befreit und nunmehr mit neuen Blütenmengen behandelt; das wird 10 bis 15 mal wiederholt[1]), bis das Fett die gewünschte Geruchsstärke besitzt. Die so gewonnenen Blütenauszüge führen die gleichen Bezeichnungen wie die beim Enfleurageverfahren erhaltenen und werden in derselben Weise auf ätherisches Öl verarbeitet. Auch hier findet das mit Alkohol behandelte Fett nicht von neuem Verwendung, sondern wird unter dem Namen „*corps épuisé*" an die Seifenindustrie abgegeben.

Man wendet dies Verfahren bei Veilchen, Rosen, Orangenblüten, Maiglöckchen u. a. an, während Jasmin, Tuberose, Jonquille wegen der geringeren Ausbeute nicht so behandelt werden.

[1]) Nach Labbé im Durchschnitt 6 bis 8 mal. H. Labbé, *Essais des Huiles essentielles.* Paris, S. 11.

Hauptbestandteile der ätherischen Öle, natürliche und künstliche Riechstoffe.

Die ätherischen Öle sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, besonders sind es die Phanerogamen, in denen sie vorkommen, doch sind auch aus einigen Kryptogamen ätherische Öle gewonnen worden.

In den meisten Fällen finden sich die Öle fertig gebildet in den verschiedenen Organen der Pflanze, in Blättern, Blüten, Früchten, Stengeln und Wurzeln vor, abgesondert entweder in Drüsenhaaren oder in kanalförmigen, interzellularen Behältern; nur einige wenige entstehen erst durch Spaltung anderer von den Pflanzen gebildeter Verbindungen, wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin, Senföl aus Sinigrin. Über ihre Entstehung und ihre Beziehungen zu den übrigen Bestandteilen des pflanzlichen Organismus ist nichts Genaues bekannt, nur steht soviel fest, daß sie während des Lebensprozesses gebildete Ausscheidungen sind, die für den direkten Stoffwechsel keine Bedeutung mehr haben. Damit sind sie aber für die Pflanze selbst nicht nutzlos geworden, vielmehr geben sie ein wirksames Mittel ab, die für die Bestäubung notwendigen Insekten anzulocken oder die Pflanze vor Angreifern zu schützen. Einheitliche chemische Verbindungen sind die ätherischen Öle nicht, sondern Gemische von Substanzen, die den verschiedensten Körperklassen angehören.

Die aus einzelnen Organen derselben Pflanze gewonnenen Öle sind häufig verschieden zusammengesetzt und zeigen infolgedessen auch mehr oder weniger stark voneinander abweichende Eigenschaften. Beispielsweise hat das Öl aus den Wurzeln des Zimtstrauchs eine ganz andere Zusammensetzung als das der Zimtrinde, das wiederum nur wenig Ähnlichkeit mit dem Blätteröle hat. Aber auch die aus denselben Teilen

derselben Pflanze dargestellten Öle weisen häufig beträchtliche Unterschiede auf, die durch einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Reifezustand, oder durch klimatische oder Bodenverhältnisse zu erklären sind. Selbst aus demselben Material können oft durch Änderung des Destillationsverfahrens verschiedene Öle erhalten werden.

Unter den Bestandteilen eines ätherischen Öles findet sich häufig einer, der der hauptsächliche Träger des Geruches und somit auch der wertvollste Teil des Öles ist; das Bestreben, diesen in möglichst konzentriertem und reinem Zustande darzustellen, dürfte wohl zuerst den Anstoß zur wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Öle gegeben haben. Diese konnte, solange die organische Chemie noch in ihren Anfängen war, nicht von großem Erfolge sein; erst durch die mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Hand in Hand gehende Verbesserung der Untersuchungsmethoden erhielt man einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle und damit auch die Gewißheit, daß man es in ihnen mit einer Menge komplizierter Verbindungen zu tun habe. Wie allmählich durch systematische Forschung, namentlich in neuerer Zeit, das Gebiet erschlossen wurde, ist im geschichtlichen Teile gezeigt worden; im nachfolgenden sollen die Ergebnisse der Forschung, soweit sie die in ätherischen Ölen vorkommenden, genügend charakterisierten Verbindungen betrifft, mitgeteilt werden, wobei gelegentlich auch einige nur auf synthetischem Wege gewonnene Verbindungen erwähnt werden sollen. Aus naheliegenden Gründen mußte eine eingehende Schilderung ihres chemischen Verhaltens unterbleiben, es ist vielmehr nur das berücksichtigt, was zur Abscheidung, Erkennung und Identifizierung der einzelnen Verbindungen von Bedeutung ist. Wegen weiterer Auskunft sei auf die größeren Handbücher der organischen Chemie verwiesen. Von besonderem Nutzen wird allen denen, die sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung ätherischer Öle beschäftigen, das klassische Werk Otto Wallachs[1]) „Terpene und Campher", sowie das von Semmler[2]) verfaßte, ausführliche Handbuch sein, das in der

[1]) O. Wallach, Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen a. d. Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen. Leipzig 1909.

[2]) F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen. Leipzig 1906—1907.

gewaltigen Literatur über die Bestandteile von ätherischen Ölen einen Überblick und eine schnelle Orientierung ermöglicht, besonders auch, da es nicht nur einzelne Klassen, sondern die gesamten, in ätherischen Ölen beobachteten Verbindungen eingehend bespricht.

Die Zerlegung eines ätherischen Öles ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die meisten seiner Bestandteile flüssig sind und also im allgemeinen nur — falls sie unzersetzt flüchtig sind — durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Ehe man jedoch an die Ausführung dieses Verfahrens geht, empfiehlt es sich, das Untersuchungsobjekt einer Vorprüfung zu unterziehen, da die dabei erhaltenen Resultate manchmal eine Vereinfachung des Untersuchungsganges möglich machen. Die Vorprüfung erstreckt sich zunächst darauf, die physikalischen Eigenschaften und Konstanten sowie die elementare Zusammensetzung des betreffenden Öles zu ermitteln und ferner festzustellen, ob bei Anwendung gewisser Gruppenreagentien die auf die Anwesenheit eines Vertreters der einen oder anderen Körperklasse deutenden Erscheinungen eintreten oder nicht.

Unter den physikalischen Konstanten sind es besonders das spezifische Gewicht, die optischen Eigenschaften und das Verhalten der Öle in der Kälte und Wärme, welche Schlüsse auf die Zusammensetzung gestatten. So deutet ein spezifisches Gewicht unter 0,90 auf die Anwesenheit großer Mengen von Terpenen oder Verbindungen hin, die der Fettreihe angehören. Das Öl von *Pinus Sabiniana* mit d_{15° 0,70, Heracleumöl mit d_{15° 0,80 bis 0,88 und Rautenöl mit d_{15° 0,833 bis 0,840 sind diejenigen unter den ätherischen Ölen, welche das niedrigste spezifische Gewicht besitzen; sie bestehen der Hauptsache nach aus aliphatischen Verbindungen. Pomeranzenöl, dessen Hauptbestandteil das Terpen Limonen ist, hat das spezifische Gewicht 0,848 bis 0,857, das fast ganz aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$ der Terpenreihe zusammengesetzte Terpentinöl ein solches von 0,850 bis 0,875. Ist das spezifische Gewicht, wie es bei der Mehrzahl der ätherischen Öle zutrifft, dagegen höher als 0,90, so liegt meist ein Gemisch verschiedener Klassen von Verbindungen vor, während, wenn es über 1,0 steigt, die Anwesenheit von Körpern der aromatischen Reihe oder, falls das Öl schwefel-

oder stickstoffhaltig befunden wird, von Sulfiden, Nitrilen oder senfölartigen Verbindungen wahrscheinlich ist.

Die optischen Eigenschaften, Polarisation und Brechung, sind, solange es sich nicht um reine Verbindungen oder den Nachweis einer Verfälschung handelt, weniger verwertbare Merkmale; aus der optischen Aktivität läßt sich nur der Schluß ziehen, daß Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorliegen, während hohes Brechungsvermögen auf das Vorhandensein von Körpern mit Doppelbindungen hinweist, wodurch eventuell Schlüsse ermöglicht werden, ob aliphatische oder cyclische resp. bicyclische Verbindungen vorliegen.

Manche ätherischen Öle scheiden, wenn sie einer niederen Temperatur ausgesetzt werden, einen ihrer Bestandteile in kristallinischer Form ab; einige sind sogar bei Zimmertemperatur mit Kristallen durchsetzt, wie z. B. Rosenöl, oder haben butterartige Beschaffenheit, wie Irisöl, Moschuskörneröl und andere. Derartige mit dem Namen „Stearoptene" oder „Campher" bezeichnete Ausscheidungen sind meist paraffinartige Körper, höhere Glieder der Fettsäurereihe, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder aromatische oder alicyclische Verbindungen; eine Ausnahme macht allein das Methylnonylketon des Rautenöles.

Die meisten ätherischen Öle beginnen, wenn sie sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren lassen, oberhalb 150° zu sieden; ausgenommen sind die schwefelhaltigen und solche ätherischen Öle, die, wie z. B. das Destillationsprodukt des Terpentins von *Pinus Sabiniana* oder das Öl von *Pittosporum resiniferum,* der Paraffin- oder Olefinreihe angehörende Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt enthalten. Bei Abwesenheit sauerstoffhaltiger Verbindungen deutet eine Siedetemperatur unter 200° auf Terpene, eine solche zwischen 250 und 280° auf Sesquiterpene, über 300° auf Polyterpene.

In ihrer elementaren Zusammensetzung weisen die ätherischen Öle keine große Mannigfaltigkeit auf. Sie enthalten alle die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen sich bei den meisten noch Sauerstoff in größerer oder geringerer Menge gesellt; seltener finden sich Stickstoff und Schwefel oder diese beiden Elemente zugleich. Über die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff kann nur eine quantitative Prüfung, eine Elementar-

analyse, entscheiden; ein geringer Gehalt an diesem Element, bis zu etwa 5%, läßt auf hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen schließen. Das Vorhandensein von Schwefel, den man durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, am besten im geschlossenen Rohre, in die leicht nachzuweisende Schwefelsäure überführt, zeigt Senföle, Sulfide oder Polysulfide an. Stickstoffhaltige Verbindungen werden durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium in Cyanverbindungen umgewandelt und durch die Berlinerblau-Reaktion kenntlich gemacht; etwaiger Stickstoffgehalt ätherischer Öle rührt meist von Nitrilen her, nur wenn gleichzeitig auch Schwefel vorhanden ist, liegen senfölartige Verbindungen vor, die sich in der Regel schon durch einen charakteristischen Geruch verraten.

Ist man sich über die elementare Zusammensetzung eines Öles klar, so kann man sich durch Anwendung einiger Reagentien Gewißheit verschaffen, ob bei der genaueren Untersuchung auf die eine oder andere Körperklasse Rücksicht zu nehmen ist oder nicht.

Zeigt das Öl saure Reaktion, so enthält es entweder Säuren oder Phenole (geringe Mengen freier Fettsäuren kommen hin und wieder als Zersetzungsprodukte von Estern vor); größere Mengen geben sich durch die Volumverminderung zu erkennen, die das Öl beim Schütteln mit Carbonatlösung oder Lauge erleidet. Verseift man eine Probe des Öles mit alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte, so läßt sich durch Zurücktitrieren mit Säuren leicht ermitteln, ob Alkali gebunden worden ist; enthält das Öl keine freien Säuren oder Aldehyde, so ist das Alkali zur Verseifung eines Esters oder Aufspaltung eines Lactons verbraucht worden. Alkoholische Verbindungen können durch Kochen mit Acetanhydrid in Acetate umgewandelt werden; ob solche gebildet wurden und mithin Alkohole im Untersuchungsobjekte enthalten sind, sieht man daran, daß die nach der Acetylierung zur Verseifung nötige Menge Alkali größer geworden ist, als sie vorher war. Aldehyde und manche Ketone geben beim Schütteln mit Alkalibisulfitlösung kristallinische Abscheidungen, oder beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung stickstoffhaltige, im Wasserdampfstrom meist schwer flüchtige Verbindungen. Äther, die in Gestalt von Phenoläthern manch-

mal vorkommen, können durch eine qualitative Probe nach dem Zeiselschen Verfahren nachgewiesen werden.

Haben diese Reaktionen die Anwesenheit der einen oder anderen Verbindung dargetan, so kann man sich die Untersuchung dadurch vereinfachen, daß man diejenigen Bestandteile des Öles, die sich ohne Destillation entfernen lassen, von den übrigen — vorausgesetzt, daß diese durch das beabsichtigte Abscheidungsverfahren nicht verändert werden — trennt und dann nur das zurückbleibende Öl der Fraktionierung unterwirft. Es ist aber wohl zu beachten, daß diese Abscheidung eines Bestandteiles niemals vollständig ist, da durch die begleitenden Verbindungen stets ein Teil des betreffenden Körpers der Reaktion entzogen wird; bei der Destillation des nicht reagierenden Rückstandes muß man immer noch auf kleine Mengen jener Verbindungen rechnen. So lassen sich Aldehyde und einige Ketone durch Schütteln mit Bisulfitlösung — gegebenen Falls unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Eintreten der Reaktion zu beschleunigen — abtrennen und nach entsprechender Reinigung der kristallinischen Doppelverbindung (durch mehrfaches Waschen mit Alkohol und Äther) nach deren Zerlegung mit Alkalien oder verdünnten Säuren in ziemlich reinem Zustande gewinnen. Freie Säuren und Phenole gehen beim Schütteln der Öle mit wäßrigen Laugen in der Kälte in Lösung und können aus den alkalischen Flüssigkeiten, die vorher durch Ausschütteln mit Äther von indifferenten Verbindungen befreit worden sind, durch verdünnte Säuren abgeschieden werden; liegen Gemische von Säuren und Phenolen vor, so trennt man sie durch Carbonatlösung. Basische Verbindungen, z. B. Indol oder Anthranilsäureester, können auf entsprechende Weise mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt werden. Lactone liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali Salze der entsprechenden Oxysäure und werden aus deren Lösungen durch Säurezusatz als Oxysäuren der Lactone gefällt; gleichzeitig vorhandene Ester werden verseift, Aldehyde und Ketone aber verändert und teilweise zerstört. Schwefelhaltige Verbindungen kann man oft als Quecksilberverbindungen ausfällen oder als Thioharnstoffe isolieren.

Kann man keine der im vorstehenden erwähnten Abkürzungen der Untersuchung vornehmen, so unterwirft man das — bei Ester-

gehalt zweckmäßig vorher verseifte — Öl der fraktionierten Destillation, entweder bei gewöhnlichem oder bei vermindertem Druck. Die dabei gebräuchlichen Apparate und Methoden müssen als bekannt vorausgesetzt werden; als guter Wegweiser für die Destillation im Vakuum ist die Anschützsche Broschüre[1]) über diesen Gegenstand zu empfehlen. Die nach sorgfältiger Fraktionierung erhaltenen einzelnen Fraktionen prüft man in der schon angegebenen Weise auf in ihnen enthaltene Verbindungen, wobei der durch Erfahrung geübte Geruch wesentliche Dienste zu leisten vermag, und sucht diese, wenn möglich, durch kristallisierte Derivate zu reinigen und zu identifizieren.

Ketone, die sich nicht mit Bisulfit verbinden, wie z. B. Menthon, Campher, Fenchon, führt man in die Oxime oder Semicarbazone über; letztere haben vor den Oximen, die bei der Behandlung mit Säuren vielfach eine Umlagerung erleiden, den Vorzug, daß sich aus ihnen in den meisten Fällen die Ketone zurückgewinnen lassen. Bei einzelnen Ketonen, wie beispielsweise bei Carvon und Pulegon, kann man ihre Eigenschaft, Verbindungen mit Natriumsulfit einzugehen, zur Abscheidung benutzen.

Alkohole werden durch ihre Fähigkeit, Ester zu bilden oder mit Phenylisocyanat (Carbanil) Phenylurethane zu geben, charakterisiert. Ihre Reinigung kann meist durch schwer flüchtige Ester einbasischer Säuren, wie Benzoesäure, oder durch die sauren Ester zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure, Phthalsäure u. a. erfolgen; bei manchen primären Alkoholen läßt sich auch die Eigenschaft, mit wasserfreiem Chlorcalcium kristallisierte, durch Wasser zersetzbare Verbindungen zu liefern, zur Abscheidung verwerten.

Kohlenwasserstoffe endlich befreit man durch mehrmals zu wiederholende Behandlung mit metallischem Natrium von den meisten sauerstoffhaltigen Verbindungen; destilliert man unter vermindertem Druck, so ist bei niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen die Anwendung der flüssigen Legierung von Kalium mit Natrium zu empfehlen.

Was nun die in ätherischen Ölen vorkommenden Verbindungen selbst betrifft, so gehören sie teils der aliphatischen, teils

---

[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck. 2. Aufl. Bonn 1895.

der aromatischen und alicyclischen Reihe an und verteilen sich auf eine ganze Anzahl Körperklassen. Eine große Verbreitung besitzen die Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich diejenigen der Formel $C_{10}H_{16}$; von größerer Bedeutung sind indessen die sauerstoffhaltigen Körper, weil sie meist die Träger des charakteristischen Geruches des betreffenden Öles sind. Außer den Kohlenwasserstoffen hat man in ätherischen Ölen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone, Chinone und Oxyde, ferner noch Basen, Sulfide, Mercaptane, Nitrile und Senföle gefunden.

Kohlenwasserstoffe.

a) Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das niedrigste bisher in ätherischen Ölen aufgefundene Glied der Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ist das normale Heptan, C_7H_{16} (Sdp. 98,5 bis 99°; $d_{15°}$ 0,6880), das neben geringen Mengen anderer Verbindungen durch Destillation des Harzsaftes der in Californien verbreiteten *Pinus Sabiniana* und *P. Jeffreyi* sowie aus den Früchten von *Pittosporum resiniferum* gewonnen worden ist.

Die höheren Glieder der Grenzkohlenwasserstoffe und auch wohl der Olefine kommen ziemlich häufig im Pflanzenreiche vor; sie bilden die wachsartigen Überzüge und Ausscheidungen auf Blättern, Blüten, Samen usw.; in ätherischen Ölen begegnet man ihnen seltener, was seinen Grund in ihrer Schwerflüchtigkeit hat. Sie scheiden sich manchmal beim Abkühlen der Öle in kristallinischer Form aus oder bleiben bei der fraktionierten Destillation im Rückstande; nur beim Rosenöl und Kamillenöl ist der Gehalt an Paraffinen so groß, daß das Öl bereits bei mittlerer Temperatur erstarrt. Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe stets einheitlich sind; in der Mehrzahl dürften sie, wie es besonders beim Rosenöle nachgewiesen ist, Gemische von Homologen sein. Das ist um so eher anzunehmen, als ihre

Schmelzpunkte selten mit denjenigen bereits bekannter Kohlenwasserstoffe übereinstimmen. Man erhält sie gewöhnlich, mit Ausnahme der kohlenstoffärmeren Glieder, die, wie das Heptan, flüssig sind, als weiße, geruchlose, blättrig-kristallinische Massen, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen konzentrierte Säuren und Oxydationsmittel in der Kälte aus.

Außer dem bei etwa 35° schmelzenden Rosenstearopten, das sich durch Destillation im Vakuum in zwei Anteile vom Schmelzpunkte 22° und 40 bis 41° zerlegen läßt, sind auch sonst Paraffine (oder Olefine) besonders in Blütenölen gefunden worden. Es wurden Paraffine mit folgenden Schmelzpunkten isoliert aus:

Öl von *Kaempferia Galanga*	Smp. 10°
Pappelknospenöl, Gemenge homologer Paraffine mit den Smp. 53 bis 54°, 57 bis 58°, 62 bis 63°, 67 bis 68°.	
Birkenknospenöl	„ 50°
Hanföl	„ 63 bis 64°
Sassafrasblätteröl	„ 58°
Pelargoniumöl	„ 63°
Jaborandiblätteröl	„ 28 bis 29°
Neroliöl (Aurade)	„ 55°
Öl von *Evodia simplex*	„ 80 bis 81°
Öl einiger *Cistus*-Arten	„ 64°
Kümmelkrautöl	„ 64°
Dillöl	„ 64°
Wintergrünöl (von *Betula* u. *Gaultheria*)	„ 65,5°
Verbenaöl	„ 62,5°
Öl von *Helichrysum angustifolium* . .	„ 67°
Römisch Kamillenöl	„ 63 bis 64°
Kamillenöl	„ 53 bis 54°
Öl von *Chrysanthemum cinerariaefolium*	„ 64°
Arnikablütenöl	„ 63°

Außerdem hat man Paraffine festgestellt im Öl der Blüten von *Spiraea*- und *Turnera*-Arten, im Kerbelöl, im Hollunderblütenöl, im Öl von *Monarda didyma*, von *Inula viscosa* u. a.

Von olefinischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur das Octylen, C_8H_{16} (Sdp. 123 bis 124°; d 0,7275; n_D 1,4066), im Bergamott- und Citronenöl nachgewiesen worden; vielleicht kommt es auch im Linaloeöl vor; das wegen seiner nahen Beziehungen zu den Terpenen interessante Isopren, C_5H_8, ist nur als Zersetzungsprodukt des Kautschuks oder Terpentinöls beobachtet worden.

Dagegen hat man der Formel C_nH_{2n-4} entsprechende Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen gefunden, die, in der Zusammensetzung mit den Terpenen übereinstimmend, sich von diesen durch niedrigeres spezifisches Gewicht, sowie geringeres Brechungsvermögen unterscheiden. Diese von Semmler als „olefinische Terpene" bezeichneten Körper zeigen große Neigung zum Verharzen, namentlich wenn sie bei gewöhnlichem Druck destilliert werden.

Myrcen.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!> C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{\|}{CH_2}}{C}\cdot CH:CH_2$$

oder

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}\!\!> C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\overset{\|}{CH_2}}{C}\cdot CH:CH_2$$

Der erste dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe wurde von Power und Kleber[1]) im Bayöle gefunden und Myrcen genannt; später ist es im Vorlaufe des Öls von *Lippia citriodora* nachgewiesen worden. Wahrscheinlich kommt es auch im westindischen Lemongras- und im Linaloeöl vor. Barbier fand Myrcen in den Dehydratationsprodukten des Linalools. Seine Konstitution ist noch nicht ganz sicher ermittelt, dürfte aber durch eine der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken sein. Die Konstanten werden wie folgt angegeben:

	Sdp.	Sdp. (20 mm)	$d_{15°}$	n_D
Power u. Kleber[1])	167°	67 bis 68°	0,8023	1,4673
Semmler[2])	171 bis 172°	67 bis 68°	—	1,4673
Enklaar[3])	166 bis 168°	—	0,8013	1,4700 (bei 19°)

[1]) Pharm. Rundsch. (Neuyork) **13** (1895), 61.

[2]) Berl. Berichte **34** (1901), 3126.

[3]) Over Ocimeen en Myrceen, Eene Bijdrage tot de kennis van de aliphatische Terpenen. Inaug.-Dissert., Epe (Holland) 1905.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Semmler entsteht aus Myrcen Dihydromyrcen, $C_{10}H_{18}$, eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 171,5 bis 173,5°, d 0,7802, n_D 1,4501 (Semmler)[1]. Enklaar gibt an: Sdp. 167 bis 169° (korr. bei 770 mm), $d_{15°}$ 0,7852, $n_{D17°}$ 1,4514. Aus Dihydromyrcen stellte Enklaar ein bei 88° schmelzendes Tetrabromid dar.

Power und Kleber erhielten aus Myrcen bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure bei 40° nach dem Bertramschen Verfahren[2] ein lavendelartig riechendes Acetat, das beim Verseifen, nach ihrer Meinung, Linalool lieferte. Dagegen glaubte Barbier[3] bei der Hydratation einen neuen Alkohol bekommen zu haben, den er Myrcenol nannte. Enklaar (loc. cit.) erhielt aus Myrcenol ein bei 68° schmelzendes, kristallinisches, von dem des Linalools verschiedenes Phenylurethan. Myrcenol hat nach Enklaar folgende Konstanten: Sdp. 99° (10 mm), $d_{15°}$ 0,9032, $n_{D15°}$ 1,4806.

Durch Kaliumpermanganat wird Myrcen zu Bernsteinsäure oxydiert. Der Nachweis des Myrcens gelingt durch Darstellung des oben erwähnten Dihydromyrcens, sowie nach Enklaar durch das Myrcenoltetrabromid vom Smp. 88°. Myrcen polymerisiert sich leicht zu Dimyrcen, das durch Bildung eines sich bei 163° zersetzenden Nitrosits ausgezeichnet ist.

Ocimen.

Dieses aliphatische Terpen ist mit Myrcen isomer, unterscheidet sich von letzterem aber wahrscheinlich durch die Stellung der Doppelbindungen. Es wurde von van Romburgh im Öl von *Ocimum Basilicum* entdeckt und ist vielleicht auch im Esdragonöl enthalten. Sdp. 73 bis 74° (21 mm); $d_{22°}$ 0,794; $d_{15°}$ 0,801; n_D 1,4861.

Das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Dihydroocimen ist identisch mit Dihydromyrcen.

Enklaar erhielt aus Ocimen bei der Hydratation nach Bertram[2] Ocimenol [Sdp. 97° (10 mm); $d_{15°}$ 0,901; $n_{D15°}$ 1,4900], das ein bei 72° schmelzendes Phenylurethan liefert.

[1] Berl. Berichte **34** (1901), 3126.

[2] D.R.P. 80711.

[3] Compt. rend. **132** (1901), 1048; Bull. Soc. chim. III. **25** (1901), 687.

Beim Erhitzen entsteht aus Ocimen Alloocimen, das vielleicht mit Ocimen stereoisomer ist. Die Konstanten weisen etwas höhere Werte als die des Ocimens auf: Sdp. 81° (12 mm), $d_{15°}$ 0,8182, n_D 1,5296.

Außerdem sind noch aliphatische Terpene gefunden worden im Hopfenöl[1]), im Öl des indischen Hanfs (*Cannabis indica*)[2]), im Sassafrasblätteröl[3]), im Rosmarinöl[4]) und im Smyrnaer Origanumöl[5]).

Zu erwähnen ist auch das Vorkommen eines olefinischen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$[6]) im Citronellöl mit den Konstanten: Sdp. 270 bis 280° (Atmosphärendruck), 157° (15 mm), $d_{15°}$ 0,8643, $\alpha_{D15°}$ + 1° 28′, $n_{D15°}$ 1,51849.

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

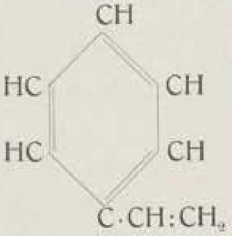
Ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}$ ist von Lunge und Steinkauler[7]) in dem aus den Nadeln der Mammutfichte, *Sequoia gigantea*, erhaltenen ätherischen Öle gefunden und Sequoien genannt worden. Es sind blättrige Kristalle mit rötlicher Fluorescenz, die bei 105° schmelzen und bei 290 bis 300° (unkorr.) sieden, die aber mit keinem der bisher bekannten Kohlenwasserstoffe der gleichen Zusammensetzung, wie Fluoren usw., identisch sind. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsprodukt, das in roten Nadeln kristallisiert.

Bemerkenswert ist auch das in einem Nelkenstielöl, im Öl einer Storaxrinde und im Irisöl beobachtete Vorkommen von Naphthalin, das durch seinen Schmelzpunkt (79 bis 80°), seinen Siedepunkt (218°) und ein bei 149° schmelzendes Pikrat leicht zu charakterisieren ist.

---

[1]) Chapman, Journ. chem. Soc. **67** (1895), 54.
[2]) Journ. chem. Soc. **69** (1896), 539.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1896**, 71.
[4]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 585.
[5]) Gildemeister, Arch. der Pharm. **233** (1895), 184.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 20.
[7]) Berl. Berichte **13** (1880), 1656; **14** (1881), 2202.

Styrol.



Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff mit ungesättigter Seitenkette, der sich in ätherischen Ölen findet, ist das wahrscheinlich durch Zerfall von Zimtsäure entstehende Styrol (Vinylbenzol), das in Storaxölen und im Xanthorrhoeaharzöl nachgewiesen worden ist.

Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die sich bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erwärmen oder in Berührung mit Säuren, zu einer festen, durchsichtigen, glasartigen und geruchlosen Masse, Metastyrol $(C_8H_8)_n$, polymerisiert.

Über seine Eigenschaften finden sich folgende Angaben:

Sdp. 144 bis 144,5°[1]).

Sdp. 140° (760 mm), $d_{20°}$ 0,9074, n_α 1,54030[2]).

Sdp. 146,2°, $d_{0°}$ 0,9251[3]), $d_{4°}^{17°}$ 0,90595, n_D 1,54344[4]).

Reines Styrol ist optisch inaktiv; verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch oxydieren es zu Benzoesäure; bei der Reduktion liefert es Äthylbenzol.

Zum Nachweis des Styrols benutzt man das gut kristallisierende Styroldibromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, das man durch Eintropfenlassen von Brom (17 T.) in eine mit dem doppelten Volumen Äther hergestellte Lösung des Kohlenwasserstoffes (10 T.) erhält[5]). Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Bromid in Kristallen zurück, die nach dem Umkristallisieren aus 80-prozent. Alkohol den Smp. 74 bis 74,5° besitzen.

---

1) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

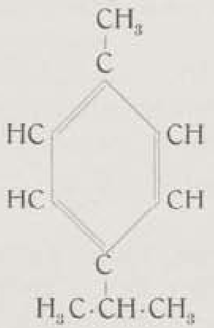
2) Brühl, Liebigs Annalen **235** (1886), 13.

3) Weger, Liebigs Annalen **221** (1883), 69.

4) Nasini u. Bernheimer, Gazz. chim. ital. **15** (1885), 59; Jahresber. d. Chem. **1885**, 314.

5) Zincke, Liebigs Annalen **216** (1883), 288.

p-Cymol.



Von den als Cymole bezeichneten Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{14}$ sind für die Chemie der ätherischen Öle bloß die m- und p-Verbindung von Bedeutung. Während m-Cymol nur als Zersetzungs- oder Abbauprodukt (Kelbe, trockne Destillation des Kolophoniums; Wallach, Wasserentziehung aus Fenchon; Baeyer, Abspaltung von Wasserstoff aus Sylvestren) beobachtet worden ist, ist p-Cymol ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle.

Es ist bisher in folgenden ätherischen Ölen gefunden worden: im schwedischen und russischen Terpentinöl, im Öl von *Cupressus sempervirens,* im Sternanisöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Cascarillöl, Citronenöl, im Öl von *Canarium Cumingii,* im Öl von *Eucalyptus haemastoma,* im Ajowanöl, im Corianderöl, im Cuminöl, im Öl von *Cicuta virosa,* im Angelicawurzelöl, in den Ölen von *Monarda punctata, M. fistulosa, Satureja hortensis, S. Thymbra,* im Triester, Smyrnaer und cyprischen Origanumöl, Salbeiöl, in den Ölen von *Thymus vulgaris, Th. Serpyllum, Th. capitatus* und im amerikanischen Wurmsamenöl.

Aber ebenso wie das m-Cymol ist p-Cymol auch oft als Umwandlungsprodukt erhalten worden, z. B. aus Pinen, Terpinen, Cuminalkohol, Laurineencampher, Sabinol, Thujon, Carvenon, Dihydrocarvon, Carvon und Citral.

Das als Seifenparfüm Verwendung findende „Thymen", womit man die Kohlenwasserstoffe des Ajowanöls bezeichnet, besteht, neben einigen Terpenen, in der Hauptsache aus Cymol (s. unter Ajowanöl).

Früher meinte man, daß alle Terpene Hydroderivate dieses Kohlenwasserstoffes seien; diese Auffassung ist indessen nach neueren Untersuchungen nicht zutreffend. Erwähnenswert ist, daß einige Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16}O$ durch Wasserentziehung in p-Cymol umgewandelt werden können, z. B. Campher und Citral.

Cymol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

Sdp. 175 bis 176°, $d_{15°}$ 0,8602[1]).

Sdp. 175,2 bis 175,9° (752 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,8551, n_D 1,48456[2]).

Sdp. 173,5 bis 174,5° (763 mm), $d_{15°}$ 0,8595, $d_{20°}$ 0,8588, n_D 1,479[3]).

An einem aus Campher dargestellten Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. ermittelt:

Sdp. 174,5 bis 176° (761 mm), $d_{15°}$ 0,863, $n_{D15°}$ 1,49015.

Der reine Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv; durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch wird er zu p-Toluylsäure und schließlich zu Terephthalsäure oxydiert. Kaliumpermanganat greift ihn nur schwer an; deshalb können mit Cymol gleichsiedende Terpene durch Behandeln mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte entfernt werden. Etwa anwesendes Cineol, das bei derselben Temperatur siedet, kann mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung abgetrennt werden. Zum Nachweis führt man das Cymol mit konzentrierter heißer Kaliumpermanganatlösung in p-Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155 bis 156°) über, die durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung p-Isopropenylbenzoesäure (Smp. 160 bis 161°) und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure eine isomere Säure vom Smp. 255 bis 260° liefert[4]). Zur Darstellung der Oxyisopropylbenzoesäure hat Wallach[5]) folgende Vorschrift gegeben: Je 2 g des möglichst rein dargestellten Kohlenwasserstoffes werden mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 330 g Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln erwärmt; nach beendeter Oxydation wird das Filtrat von den Manganoxyden eingedunstet

---

[1]) Widmann, Berl. Berichte **24** (1891), 452.

[2]) Brühl, Berl. Berichte **25** (1892), 172.

[3]) Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. **35** (1896), 115.

[4]) R. Meyer u. Rosicki, Liebigs Annalen **219** (1883), 282.

[5]) Liebigs Annalen **264** (1891), 10.

und der Salzrückstand mit Alkohol ausgekocht. Das in Alkohol lösliche Kaliumsalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert.

Charakteristisch für Cymol ist ferner die durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende Sulfonsäure, deren Baryumsalz $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$ in glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen kristallisiert und drei Moleküle Kristallwasser enthält, die bei 100° völlig entfernt werden können. Das aus dem Chlorid dieser Sulfonsäure darstellbare Sulfonamid schmilzt bei 115 bis 116°. Zu berücksichtigen ist jedoch, daß Cymolsulfonsäure auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Terpene entstehen kann und daß sich daneben noch eine isomere Säure bildet.

c) Alicyclische Kohlenwasserstoffe.

Die in den ätherischen Ölen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind alicyclisch. Weitaus die Mehrzahl besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, gehört demnach der Klasse der Terpene mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome an. Über ihre Entstehung im Organismus der Pflanze ist nichts Sicheres bekannt; vielleicht stehen sie in Beziehung zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ mit offener Kohlenstoffkette, da man aus diesen durch Wasserabspaltung künstlich Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ erzeugen kann, oder sie bilden sich auch aus Kohlehydraten oder Eiweißstoffen. Bemerkenswert ist, daß der Terpengehalt eines ätherischen Öles um so größer ist, je weniger weit die Pflanze entwickelt war, als sie der Destillation unterworfen wurde.

Die Mehrzahl der bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe findet sich in der Natur fertig gebildet. So sind α- und β-Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, α- und γ-Terpinen, α- und β-Phellandren, Sylvestren und Sabinen sicher nachgewiesen. Mit Ausnahme des inaktiven Terpinens und Terpinolens kommen diese Kohlenwasserstoffe meist in beiden optisch aktiven Formen vor.

Die Terpene in reinem Zustande aus Fraktionen der ätherischen Öle abzuscheiden, ist oft nicht möglich, da man

häufig mit zu geringen Mengen Material arbeiten muß. Man kann sich darauf beschränken, die zwischen 150 und 180° siedenden Anteile durch wiederholte Destillation über Natrium und möglichst sorgfältige Fraktionierung von sauerstoffhaltigen Körpern zu befreien. Die Terpene lassen sich meistens noch weiter trennen, da die bicyclischen Kohlenwasserstoffe in den Temperaturgrenzen von 150 bis 170°, die monocyclischen von 170 bis 180° sieden. Beide Klassen weisen auch erhebliche Unterschiede in der Molekularrefraktion auf. Nach Ermittlung der physikalischen Konstanten können jedenfalls schon bestimmte Schlüsse auf die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffs gezogen werden, die dann die Darstellung von zur Charakterisierung geeigneten Derivaten ermöglichen, die unter den einzelnen Kohlenwasserstoffen näher beschrieben sind.

Die synthetische Darstellung der Terpene sowie der Sesquiterpene ist in Anbetracht des komplizierten Baues der einzelnen Moleküle und der leichten Umwandlung in Isomere mit Schwierigkeiten verknüpft. Einheitliche Körper werden selten erhalten, neben dem Hauptprodukt entsteht häufig noch ein Gemisch von mehreren Isomeren. Die folgende Zusammenstellung über die Synthese bezw. die künstliche Darstellung der Kohlenwasserstoffe macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es werden daher auch in jeder Gruppe nur die bekanntesten erwähnt.

I. Abspaltung von Wasser aus Terpen- bezw. Sesquiterpenalkoholen.

α-Terpineol	→	Dipenten[1])
γ-Terpineol	→	Terpinolen[2])
Terpinenol-4	→	Terpinen[3])
Dihydrocarveol	→	Limonen, Isolimonen[4]), Terpinen[5])
Borneol, Isoborneol	→	Camphen[6])

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 265; **275** (1893), 104; **291** (1896), 361.

[2]) Wallach, ibidem **368** (1909), 10.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 120.

[4]) Tschugaeff, Berl. Berichte **33** (1900), 735.

[5]) Wallach, ibidem **24** (1891), 3984; Liebigs Annalen **275** (1893), 113.

[6]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 233; Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 8.

Fenchylalkohol Isofenchylalkohol	→	Fenchen[1])
Pinocampheol	→	α-Pinen[2])
Cedrol	→	Cedren[3])
Maalialkohol	→	Maalisesquiterpen[4])
Caryophyllenalkohol	→	Cloven[5]).

II. Abspaltung von Wasser aus Ketonen.

Campher	→	p-Cymol[6])
Fenchon	→	m-Cymol[7]).

III. Abspaltung von Ammoniak aus Basen.

Carvenylamin	→	Terpinen[8])
Thujylamin	→	Thujen[9])
Carylamin	→	Carvestren[10])
Phellandrendiamin	→	p-Cymol[11]).

IV. Abspaltung von Säureradikalen.

Dipentendichlorhydrat	→	Dipenten[12])
Terpinendichlorhydrat	→	Terpinen[13])
Sylvestrendichlorhydrat	→	Sylvestren[14])
Bornylchlorid	→	Camphen[15])

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **284** (1895), 331; Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 298; Tschugaeff, Chem. Ztg. **24** (1900), 542.

[2]) Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **30** (1908), 1324; Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 136.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 20.

[4]) Ibidem Oktober **1908**, 79.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 294.

[6]) Fittica, ibidem **172** (1874), 307.

[7]) Wallach, ibidem **275** (1893), 157; **284** (1895), 324.

[8]) Harries u. Majima, Berl. Berichte **41** (1908), 2516.

[9]) Wallach, Liebigs Annalen **272** (1893), 111; **286** (1895), 99.

[10]) Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 3486; Baeyer u. Villiger, ibidem **31** (1898), 1402; vgl. Semmler, ibidem **34** (1901), 717.

[11]) Wallach, ibidem **324** (1902), 276.

[12]) Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 84.

[13]) Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 148.

[14]) Wallach, ibidem **230** (1885), 243, 270.

[15]) Wallach, ibidem **230** (1885), 233.

Monochlorcarvenen	→	Terpinen [1])
Cadinendichlorhydrat	→	Cadinen [2])
Limonentetrabromid	→	Limonen [3]) p-Cymol [4])
Pinendibromid	→	Cymol [5]).

V. Abspaltung von Kohlensäure aus Säuren.

Nopinolessigsäure	→	α-Pinen [6]) β-Pinen Fenchen
Säure aus Sabinaketon und Bromessigester	→	β-Terpinen [7])
Bromcamphancarbonsäure	→	Bornylen [8])

VI. Synthese mit Hilfe der Grignard-Reaktion.

Δ^2-Isopropylhexenon	→	α-Phellandren [9])
o-Kresol	→	α-Terpinen [10]).

VII. Ringschließung unter Wasserabspaltung.

a) aus aliphatischen Terpenalkoholen.

Linalool → Dipenten [11]) u. Terpinen [11])
Geraniol → Dipenten [12]).

b) aus aliphatischen Terpenaldehyden.

Citral → p-Cymol [13]).

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **41** (1908), 4474; **42** (1909), 522.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **238** (1887), 84; **271** (1892), 297.
[3]) Godlewsky u. Roshanowitsch, Journ. russ. phys. chem. Ges. **31** (1899), 209.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **264** (1891), 21.
[5]) Wallach, ibidem **264** (1891), 9.
[6]) Wallach, Liebigs Annalen **363** (1908), 1; **368** (1909), 1.
[7]) Wallach, ibidem **357** (1907), 68; **362** (1908), 285.
[8]) Bredt, ibidem **366** (1909), 46.
[9]) Wallach, ibidem **359** (1908), 283.
[10]) Auwers u. v. d. Heyden, Berl. Berichte **42** (1909), 2404.
[11]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **45** (1892), 601.
[12]) Bertram u. Gildemeister, ibidem II. **49** (1894), 194; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **28** (1895), 2137.
[13]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2134.

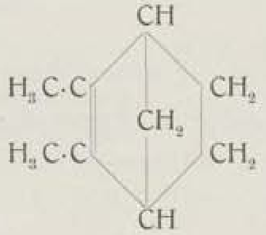
VIII. Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.

Isopren ⟶ Dipenten[1])
Valerylen ⟶ Dipenten[2])

IX. Totalsynthesen.

Neben den von Wallach[3]) aus Ketonen mit Hilfe des Bromessigesters und seiner Homologen ausgeführten Synthesen seien besonders noch erwähnt diejenige des $\Delta^{2,4}$-Menthadiens aus der Succinylbernsteinsäure von v. Baeyer[4]), die des Dipentens[5]) und Carvestrens[6]) von Perkin jun. und die neueren Synthesen Komppas in der Campherreihe[7]).

Santen = Norcamphen.



Zunächst sei eines in neuerer Zeit mehrfach aufgefundenen Kohlenwasserstoffs, des Santens, gedacht, der seiner Zusammensetzung, C_9H_{14}, nach ein niederes homologes Terpen darstellt. Sein Vorkommen wurde beobachtet im ostindischen Sandelholzöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Nadelöl der deutschen Fichte oder Rottanne, im deutschen Edeltannennadelöl und im schwedischen Fichtennadelöl. Als Konstanten werden angegeben:

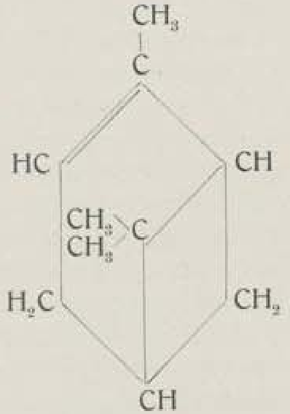
[1]) Tilden, Journ. chem. Soc. **45** (1884), 410; Bouchardat, Compt. rend. **80** (1875), 1446; **87** (1878), 654; **89** (1879), 361, 1117.
[2]) Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. **33** (1880), 24.
[3]) Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 145.
[4]) Berl. Berichte **26** (1893), 232.
[5]) Journ. chem. Soc. **85** (1904), 654.
[6]) Ibidem **91** (1907), 480.
[7]) Liebigs Annalen **368** (1909), 110; **370** (1909), 209.

Sdp. 31 bis 33° (9 mm), $d_{20°}$ 0,863, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,46658[1]).
Sdp. 140°, $d_{15°}$ 0,8698, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D19,2°}$ 1,46960[2]).

Durch Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure nach dem Verfahren von Bertram geht der Kohlenwasserstoff in einen bicyclischen gesättigten Alkohol, das Santenol (α-Norborneol, Sdp. 195 bis 196°; Smp. 97 bis 98°) über. Durch Salzsäureabspaltung aus dem durch Chlorierung des Norborneols dargestellten Norbornylchlorid bezw. Norisobornylchlorid erhielt Semmler[3]) Norcamphen, das sich als identisch mit Santen erwies.

Charakteristische Derivate sind das Nitrosochlorid, Smp. 109 bis 110°, das Chlorhydrat, Smp. 80 bis 81°, das Tribromid, Smp. 62 bis 63°, und das Nitrosit, Smp. 124 bis 125°. Zum Nachweis wird von Semmler das Tribromid vorgeschlagen, das jedoch nach Aschans Beobachtungen bei der Darstellung aus Santenen verschiedener Herkunft wechselnde Schmelzpunkte aufweisen soll. Das Nitrosit hält Aschan zum Nachweis für besser geeignet. Als weiteres Derivat zur Identifizierung führen Semmler und Bartelt[4]) das Santenglykol (Smp. 197°; Sdp. 135° bei 10 mm) an, das durch vorsichtige Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten wird.

α-Pinen.



[1]) Semmler, Berl. Berichte 40 (1907), 4595.
[2]) Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4920.
[3]) Berl. Berichte 41 (1908), 128.
[4]) Berl. Berichte 41 (1908), 866.

α-Pinen ist außerordentlich verbreitet und kommt sowohl inaktiv wie in den beiden optisch aktiven Formen vor. Während Blütenöle arm an Pinen sind, ist es in Blätter-, Rinden- und Holzölen häufiger zu finden. Es bildet den Hauptbestandteil der unter dem Namen „Terpentinöle" im Handel vorkommenden Destillate aus dem Harzsaft verschiedener *Pinus*-Arten. Das französische und spanische Terpentinöl enthält in der Hauptmenge l-α-Pinen, das amerikanische und griechische vorwiegend die rechtsdrehende Modifikation, obgleich auch amerikanische Terpentinöle bekannt sind, die links drehen oder beinahe inaktiv sind.

Der Kohlenwasserstoff d-α-Pinen (das Australen Berthelots) kommt vor, außer im amerikanischen und griechischen Terpentinöl, im birmesischen Terpentinöl, im Terpentinöl von *Pinus silvestris*, im deutschen, polnischen und schwedischen Kienöl, Lärchennadelöl, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Zirbelkiefernadelöl, Öl aus den Nadeln von *Juniperus phoenicea* und *Callitris glauca*, Sandarakharzöl, Öl aus den Nadeln von *Sequoia gigantea*, Cypressenöl, Öl aus Blättern und Zweigen von *Thuja plicata*, Öl von *Alpinia malaccensis*, Galgantöl, Sternanisöl, Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, Campheröl, Apopinöl, Perseaöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Chiosterpentinöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Öl von *Melaleuca uncinata*, *M. nodosa*, Niaouliöl, Öl von *Leptospermum Liversidgei*, *Eucalyptus botryoides*, *E. dextropinea*, Ajowanöl, Corianderöl, Möhrenöl, Cuminöl, Asantöl, Galbanumöl, Fenchelöl, Wasserfenchelöl (?), Rosmarinöl und Réunion-Basilicumöl.

l-α-Pinen (Terebenthen Berthelots) ist enthalten im französischen Terpentinöl, im Terpentinöl der Rottanne, im Canadabalsamöl von *Abies balsamea* und *A. amabilis*, Oregonbalsamöl von *Pseudotsuga mucronata*, im Nadelöl von *Pinus Strobus*, Fichtennadelöl, Seestrandkieferknospenöl, Latschenkiefernadelöl, englischen Kiefernadelöl, Hemlocktannennadelöl, Edeltannennadel- und -zapfenöl, im Nadelöl von *Abies canadensis*, *Picea nigra* und *P. alba*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Cubebenöl (?), Haselwurzöl, Öl von *Asarum arifolium*, Ceylonzimtöl, Weißzimtöl, Öl von *Umbellularia californica*, Réunion Geraniumöl, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, Rautenöl, Weihrauchöl, Dacryodesharzöl, Cajeputöl, Öl von *Eucalyptus carnea*, *E. laevopinea*,

E. Wilkinsoniana, Petersiliensamenöl, Lavendelöl, Majoranöl, amerikanischen Poleiöl, Krauseminzöl (?), französischen Pfefferminzöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl.

i-α-Pinen findet sich im Zittwersamenöl, Corianderöl, Citronenöl, Cuminöl und amerikanischen Pfefferminzöl.

α-Pinen ist häufig nachgewiesen worden, ohne daß Angaben über die Drehungsrichtung gemacht sind. So im venezianischen Terpentinöl, finnländischen Kienöl, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Larix americana*, Thujaöl, Wacholderbeeröl, Harzöl von *Callitris verrucosa*, Maticoöl, Pileaöl, canadischen Schlangenwurzelöl, Boldoblätteröl, Zimtwurzelöl, Pichurimbohnenöl (?), Sassafrasöl, Campherblätteröl, Lorbeerblätteröl, Massoyrindenöl, japanischen Pfefferöl (?), Pileaöl, Bergamottöl, Citronenöl, in einigen Elemiölen, Myrrhenöl, Schinusbeerenöl, im Öl von *Eucalyptus acmenoides, affinis, aggregata, albens, amygdalina, angophoroides, apiculata, Baeuerleni, bicolor, Bosistoana, Bridgesiana, Cambagei, camphora, capitellata, cinerea, cneorifolia, conica, cordata, corymbosa, crebra, dealbata, dives, dumosa, eugenioides, eximia, fastigiata, Fletcheri, fraxinoides, Globulus, goniocalyx, gracilis, hemilampra, hemiphloia, intermedia, intertexta, lactea, longifolia, Luehmanniana, Macarthuri, macrorrhyncha, maculata, maculosa, Maideni, melanophloia, melliodora, microcorys, microtheca, Morrisii, nova-anglica, odorata, oleosa, ovalifolia, o.* var. *lanceolata, paniculata, pendula, pilularis, polyanthema, polybractea, populifolia, propinqua, pulverulenta, punctata, p.* var. *didyma, quadrangulata, radiata, resinifera, Risdoni, robusta, Rossi, rostrata, r.* var. *borealis, rubida, saligna, siderophloia, sideroxylon, s.* var. *pallens, Smithii, squamosa, stricta, Stuartiana, tereticornis, tessellaris, trachyphloia, umbra, viminalis, viridis* und *Woollsiana*, im französischen Petersilienöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Öl von *Thymus capitatus, Satureja Thymbra*, Spiköl, Goldrutenöl und Öl von *Helichrysum Stoechas* (?).

Da stark drehendes α-Pinen wenig oder kein Nitrosochlorid liefert, so muß aus der Bildung dieses Körpers eigentlich auf das Vorhandensein von i-Pinen geschlossen werden. In der obigen Aufstellung über das Vorkommen von d- und l-Pinen wäre also, da in den meisten Fällen der Pinennachweis durch das Nitrosochlorid in einer mehr oder weniger stark drehenden Fraktion

geführt wurde, die Anwesenheit von i-Pinen anzunehmen und der endgültige Beweis für die optisch aktiven Pinene erst noch durch die Darstellung der aktiven Pinonsäuren zu erbringen. Hieraus geht hervor, wie wünschenswert es ist, die früheren Untersuchungen, unter Berücksichtigung der neueren für Pinen ausgearbeiteten Nachweismethoden, zu wiederholen. (Vgl. S. 313).

α-Pinen ist eines der wenigen Terpene, die in verhältnismäßig reinem Zustande gewonnen werden können; man erhält es durch Umsetzung des festen Pinennitrosochlorids mit Anilin in alkoholischer Lösung[1]). Ein derartig gewonnenes α-Pinen, das immer optisch inaktiv ist, zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp. 155 bis 156°, d_{20° 0,858, n_{D21° 1,46553[2]).

An einem aus dem Nitrosochlorid regenerierten α-Pinen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 154,5 bis 155°, d_{15° 0,8634, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,46644.

Ebenfalls in inaktiver Form wurde es durch Zersetzung des Pinocamphylxanthogensäureesters erhalten[3]). Gildemeister und Köhler[4]) erhielten bei der Zersetzung des d-Pinocamphylxanthogensäureesters aktives d-α-Pinen, das aber mit einem anderen Terpen verunreinigt war.

Durch Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ist es Wallach[5]) gelungen, l-α-Pinen aus Nopinolessigsäure darzustellen.

In den meisten pinenhaltigen Ölen dürften Gemische von d- und l-Pinen enthalten sein. Die Drehungsrichtung der Pinenfraktionen würde dann vom Überwiegen der einen oder anderen Modifikation abhängen. Zur Darstellung der optisch aktiven Modifikationen des α-Pinens geht man daher zweckmäßig von Pinenfraktionen mit hoher Drehung aus, wobei jedoch zu beachten ist, daß die hohe Drehung eventuell durch Camphen bedingt sein kann. Man reinigt die unter 160° siedenden Anteile

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 132; **258** (1890), 343.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **258** (1890), 344.

[3]) Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. **39** (1908), 1324; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1179.

[4]) Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 436.

[5]) Liebigs Annalen **368** (1909), 1.

durch fraktionierte Destillation über Natrium, bis die erhaltenen Kohlenwasserstoffe im Siedepunkt und den übrigen Eigenschaften mit i-α-Pinen übereinstimmen. Die höchsten bisher beobachteten Drehungen sind:

für d-α-Pinen aus griechischem Terpentinöl:
$[\alpha]_D + 48,4^\circ$ (Sdp. 155 bis 156°; d_{25° 0,8542; n_{D25° 1,4634)[1],
$[\alpha]_D + 46,73^\circ$ (Sdp. 156° bei 760 mm; d_{15° 0,8642; n_{D20° 1,46565)[2],

für l-α-Pinen aus dem Öl von *Eucalyptus laevopinea:*
$[\alpha]_{D19^\circ} - 48,63^\circ$ (Sdp. 157°; $d_{16^\circ}^{19^\circ}$ 0,8626)[3].

α-Pinen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die, wie alle Terpene, bei längerem Stehen unter Autoxydation Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und teilweise verharzt. Es wird leicht in andere Terpene umgewandelt; so geht es durch erhöhte Temperatur (250 bis 270°) oder durch feuchte Salzsäure in Dipenten oder dessen Dichlorhydrat, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Dipentens, über. Durch Einwirkung von trocknen Halogenwasserstoffsäuren verwandelt sich α-Pinen in Derivate des Camphers, welche Reaktion für die synthetische Darstellung dieses Körpers von großer Bedeutung geworden ist.

Bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff bildet sich aus Pinen Pinolhydrat (Sobrerol) $C_{10}H_{18}O_2$, das sich manchmal aus alten Terpentinölen in Kristallen abscheidet. Die aktiven Formen des Pinolhydrats schmelzen bei 150°, die inaktiven bei 130,5 bis 131°. Beim Kochen mit Säuren entsteht aus ihm das charakteristisch riechende Oxyd Pinol, $C_{10}H_{16}O$. In Berührung mit verdünnten Mineralsäuren geht Pinen in Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2$, H_2O (Smp. 116 bis 117°) über, wobei sich als primäres Produkt Terpineol bildet, das auch aus Pinen bei der Hydratation mit Schwefelsäure und Eisessig entsteht.

Beim Schütteln mit 3- bis 5-prozentiger Schwefelsäure wird Pinen nur langsam angegriffen[4]. Eine geeignete Methode zur

[1]) Vèzes, Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 932.

[2]) Gildemeister und Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 434; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 126.

[3]) Smith, Journ. and. Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 32 (1898), 195; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 22.

[4]) Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908, Sitzung vom 8. Februar, S. 20.

Hydratation des Pinens besteht, wie Barbier und Grignard mitteilen[1]), in der Einwirkung einer 50-prozentigen wäßrigen Lösung von Benzolmonosulfosäure auf in Eisessig und Acetanhydrid gelöstes Pinen.

Oxydationsmittel wirken verschieden auf Pinen ein; während bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure die Reaktion mitunter so heftig verläuft, daß Entzündung eintritt, gibt verdünnte Salpetersäure, ebenso wie Chromsäuregemisch, über Pinolhydrat oder Pinol hinweg neben niederen Fettsäuren und anderen Produkten schließlich Terephthalsäure, $C_8H_6O_4$, Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, und Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$. Wesentlich andere Ergebnisse liefert Kaliumpermanganat; ganz verdünnte Permanganatlösung veranlaßt, wie die Untersuchungen von Wagner[2]) gezeigt haben, die Bildung vornehmlich neutraler Oxydationsprodukte. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entsteht, neben anderen Produkten, eine einbasische Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, die Pinonsäure[3]), die einerseits schließlich ebenfalls Terebinsäure, andererseits auch dieselben Abbauprodukte liefert, die bei der Oxydation von Abkömmlingen des Camphers auftreten.

Je nach der optischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials entsteht die Pinonsäure in aktiver ($[\alpha]_D$ in Chloroformlösung + oder — 88 bis 90°) oder inaktiver Form. Die inaktive Form hat den Schmelzpunkt 103 bis 105°; das Oxim schmilzt bei 150°; von den aktiven Formen schmelzen die Säuren bei 69,5 bis 70,5°, die Oxime bei 129° und die Semicarbazone bei 203 bis 204°. Bei der Umlagerung mit Schwefelsäure entsteht Methoäthylheptanonolid, dessen aktive Formen bei 46 bis 47° schmelzen, während die inaktive den Schmelzpunkt 63 bis 64° zeigt.

Diese Verbindungen eignen sich zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen des α-Pinens. Bei der Einwirkung von Ozon auf Pinen entstehen Ozonide, die bei der Spaltung mit Wasser Pinonsäure geben[4]).

---

[1]) Compt. rend. **145** (1907), 1425; Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 139; **5** (1909), 512, 519.

[2]) Berl. Berichte **27** (1894), 2270; **29** (1896), 881.

[3]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 1345; **29** (1896); 529, 3027; Baeyer, Berl. Berichte **29** (1896), 22, 326, 1907, 1923, 2775; Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 426.

[4]) Harries und Neresheimer, Berl. Berichte **41** (1908), 38.

α-Pinen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer durch Addition lösbaren Doppelbindung und kann leicht in Derivate des Camphers übergeführt werden. Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in völlig trocknes und abgekühltes Pinen entstehen z. B. Halogenide des Borneols, von denen das Chlorid (das sogenannte „Pinenchlorhydrat"), $C_{10}H_{16}HCl$, seines campherartigen Geruchs wegen „künstlicher Campher" genannt, bei 125 bis 127°, das Bromid, $C_{10}H_{16}HBr$, bei 90° schmilzt, die beide durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Camphen übergehen. Das wahre Pinenmonochlorhydrat hat Wallach durch Umsetzung des Homonopinols mit Phosphorpentachlorid erhalten. Läßt man Brom in trocknen Lösungsmitteln auf Pinen einwirken, so wird ein Molekül Brom unter Entfärbung glatt aufgenommen; bei weiterem Zusatze erfolgt die Aufnahme nur noch sehr langsam, und gleichzeitig tritt Bromwasserstoffentwicklung ein. Aus dem durch Addition eines Moleküls Brom an Pinen entstehenden Reaktionsprodukte läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid gewinnen[1]), das in besserer Ausbeute bei der Behandlung von Pinen mit unterbromiger Säure entsteht und wahrscheinlich auch ein Campherderivat ist[2]). Beim Abspalten von Bromwasserstoff mittels Anilin geht das Dibromid in Cymol über, während es beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein neues Terpen vom Smp. 65 bis 66°, das Tricyclen, liefert[3]).

Der Nachweis für die Anwesenheit des α-Pinens in einem Öle läßt sich durch das Nitrosochlorid und die Oxydationsprodukte erbringen. Vorausgesetzt, daß das Pinen keine hohe Drehung zeigt, läßt es sich am besten nachweisen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die durch Umsetzung mit Basen daraus darstellbaren Nitrolamine. Für die Darstellung des Nitrosochlorids hat Wallach[4]) folgende Vorschrift gegeben: Ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl (gleichgiltig ob rechts- oder linksdrehend),

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **264** (1891), 8.
[2]) Wagner u. Ginzberg, Berl. Berichte **29** (1896), 890.
[3]) Godlewsky u. Wagner, Chem. Ztg. **21** (1897), 98.
[4]) Liebigs Annalen **245** (1888), 251; **253** (1889), 251.

Eisessig und Äthylnitrit[1]) (bequemer ist die Anwendung von Amylnitrit)[2]) wird durch Kältemischung gut abgekühlt und in dasselbe nach und nach 15 ccm rohe (33-prozent.) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab und wird ziemlich rein erhalten, wenn es mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird; aus dem Filtrat scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte noch etwas Nitrosochlorid aus. Vorteilhaft in Bezug auf die Ausbeute ist es, mit geringen Mengen zu arbeiten, da sich nur dann die für einen günstigen Verlauf der Reaktion notwendige niedrige Temperatur innehalten läßt; als Nebenprodukt bildet sich in großer Menge Pinol, $C_{10}H_{16}O$.

Das Nitrosochlorid bildet weiße Blättchen, die sich ziemlich leicht in Chloroform lösen und aus dieser Lösung durch Methylalkohol abgeschieden werden können. Der Schmelzpunkt der umkristallisierten Verbindung, die ebenso wie die daraus erhaltenen Derivate optisch inaktiv ist, liegt bei 103°, doch sind auch höhere Schmelzpunkte (bis zu 115°) gefunden worden. Nach Beobachtungen Baeyers[3]) ist das Pinennitrosochlorid eine Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{16}Cl)_2N_2O_2$, die in ätherischer Lösung durch Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim umgelagert wird[4]); durch Abspaltung von Salzsäure mit alkoholischem Kali geht es in das als Oximidoverbindung erkannte[5]) Nitrosopinen (Smp. 132°)[6]) über, während aromatische Basen, wie Anilin und Toluidin, unter Bildung von Amidoazoverbindungen inaktives Pinen liefern. Anders verhält sich das Nitrosochlorid gegen Basen der Fettreihe und solche, die deren Charakter besitzen, wie z. B. Benzylamin und Piperidin; mit primären Basen sowie mit Piperidin

[1]) Man erhält dieses durch Zufließenlassen einer Mischung aus 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1,5 l Wasser und 100 g Alkohol zu einer mit 100 g Alkohol versetzten Auflösung von 250 g Natriumnitrit in 1 l Wasser; das sofort bei der Reaktion sich bildende Äthylnitrit muß in gut gekühlten Vorlagen verdichtet werden.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 54.

[3]) Berl. Berichte **28** (1895), 648.

[4]) Berl. Berichte **29** (1896), 12.

[5]) Urban u. Kremers, Americ. chem. Journ. **16** (1894), 404; Baeyer, Berl. Berichte **28** (1895), 646; Mead u. Kremers, Americ. chem. Journ. **17** (1895), 607.

[6]) Wallach u. Lorentz, Liebigs Annalen **268** (1891), 198.

erfolgt Umsetzung zu Nitrolaminen, die sekundären Basen, wie Diäthylamin, hingegen bewirken Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Nitrosopinen.

Da die Nitrosochloride verschiedener Terpene sehr ähnliche Schmelzpunkte haben und außerdem ziemlich leicht zersetzlich sind, so eignen sie sich weniger zur Charakterisierung als die durch Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit ausgezeichneten Nitrolamine; diese sind in großer Anzahl dargestellt worden, jedoch benützt man vorzugsweise die durch Umsetzung mit Benzylamin oder Piperidin entstehenden Verbindungen. Zu ihrer Darstellung[1]) setzt man das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade um und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Nitrolbenzylamins bei 122 bis 123°.

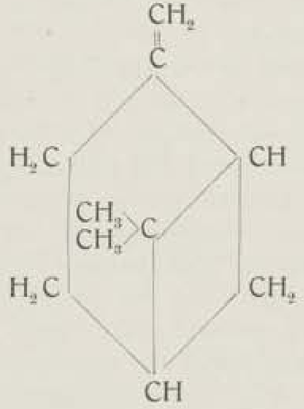
Zu bemerken ist, daß, wie bereits mitgeteilt ist, die Ausbeute an Nitrosochlorid umso geringer wird, je stärker das optische Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials ist[2]). Wenn sehr stark drehende Pinenfraktionen vorliegen, bedient man sich zum Nachweis daher vorteilhafter der oben erwähnten Pinonsäure. 100 g Pinen werden mit 233 g Kaliumpermanganat und 3 l Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Aus der Oxydationslauge erhält man dann, nach Entfernung des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs und der entstandenen neutralen Produkte durch Ausschütteln mit Äther, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Pinonsäure. Zum Nachweis von Pinen überhaupt genügt schon die Charakterisierung der Säure durch Darstellung des Semicarbazons (Smp. 204°). Will man dagegen aktives Pinen neben inaktivem feststellen, so ist es nötig, die Säure in reiner Form zu isolieren, was durch Fraktionierung im Vakuum (Sdp. 168° bei 12 mm Druck) in den meisten Fällen gelingt. Die Darstellung der bereits beschriebenen Derivate der Säuren und die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens vervollständigen den Nachweis.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 253; **252** (1889), 130.

[2]) Tilden, Journ. chem. Soc. N. S. **15** (1877), 554; **85** (1904), 759; Kremers, Pharm. Rundsch. (Neuyork) **13** (1895), 135. Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 433.

β-Pinen.



β-Pinen (Nopinen) kommt neben α-Pinen in den Terpentinölen vor, außerdem auch im Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl, Citronenöl[1]), Corianderöl[2]), Cuminöl[3]), Ysopöl[4]) und Muskatnußöl; es wird voraussichtlich noch in einer ganzen Reihe von ätherischen Ölen gefunden werden. Auf synthetischem Wege ist es von Wallach[5]) dargestellt worden. Er ging von Nopinon aus, das er mit Bromessigester zu Nopinolessigester kondensierte, der durch Behandlung mit Acetanhydrid β-Pinen liefert.

Als Eigenschaften wurden ermittelt:

Sdp. 164 bis 166°, $d_{15°}$ 0,8650, α_D — 19° 29′ (aus Ysopöl), $n_{D20°}$ 1,47548[6]).

Wallach[7]) bestimmte an zwei, zu verschiedenen Malen dargestellten, synthetischen Produkten: Sdp. 163 bis 164°, $d_{22°}$ 0,8675, α_D — 22° 5′, $n_{D22°}$ 1,4749.

Sdp. 162 bis 163°, $d_{22°}$ 0,8660, α_D — 22° 20′, $n_{D22°}$ 1,4724[7]).

[1]) Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 442.

[2]) Walbaum u. Müller, ibidem 657; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 32.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 35.

[4]) Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, 417; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 119.

[5]) Liebigs Annalen **363** (1908), 1.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 119.

[7]) Liebigs Annalen **363** (1908), 10.

Bei der Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht aus β-Pinen in der Hauptsache Terpinen[1]).

β-Pinen liefert kein Nitrosochlorid. Mit Chlorwasserstoff erhält man aus β-Pinen ein Gemenge von Dipentendichlorhydrat und Bornylchlorid. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Nitroso-β-Pinen, das bei der Reduktion in Amidoterebenten übergeht. Dieses gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen Alkohol, der bei der Oxydation mit Chromsäure Tetrahydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons, 201 bis 203°) und Cuminsäure (Smp. 115°) liefert[2]). Von α-Pinen ist es besonders leicht durch die Oxydationsprodukte zu unterscheiden. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht, neben einem bei 76 bis 78° schmelzenden Glykol, als wichtigstes Produkt die durch ihr schwerlösliches Natriumsalz leicht zu isolierende, bei 126 bis 127° schmelzende Nopinsäure. Um β-Pinen nachzuweisen, oxydiert man am besten die zwischen 160 und 170° siedende Fraktion nach der von Wallach[3]) für die Darstellung des nopinsauren Natriums angegebenen Vorschrift. Je 300 g Pinen werden mit einer Auflösung von 700 g Kaliumpermanganat in 9 l Wasser unter Zusatz von 150 g Natriumhydroxyd auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei erheblich und die Oxydation ist in etwa 20 Minuten beendet, während ohne Zusatz von Alkali etwa 12 Stunden erforderlich sind, bis das Permanganat verbraucht ist. Nun wird nicht angegriffener Kohlenwasserstoff im Dampfstrome abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationsflüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf etwa 3 l eingedampft. Nach dem Erkalten kristallisiert nopinsaures Natrium aus, das abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Die freie Nopinsäure aus l-β-Pinen hat folgende Eigenschaften: Smp. 126°, $d_{17°}$ 0,781, $[\alpha]_D$ —15,64° (in äther. Lösung).

Zur weiteren Charakterisierung kann die Nopinsäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung in Nopinon übergeführt werden, ein Keton, das zu verschiedenen interessanten Synthesen von Terpenen und

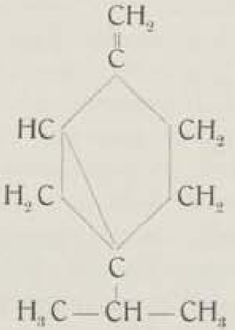
[1]) Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

[2]) Pesci und Bettelli, Gazz. chim. ital. 16 (1886), 337; Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 246.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 228.

Terpenabkömmlingen gedient hat. Von den Derivaten dieses Ketons sind zu erwähnen: das Semicarbazon vom Smp. 188°, die Benzylidenverbindung vom Smp. 106 bis 107° und die durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Ketons entstehende Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ vom Smp. 148°.

Sabinen.



Dieser dem β-Pinen in mancher Hinsicht ähnliche Kohlenwasserstoff ist bis jetzt im Sadebaumöl, Ceylon-Cardamomenöl, Majoranöl und Pileaöl aufgefunden worden. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 162 bis 166°, $d_{20°}$ 0,840, $\alpha_D + 63°$, n_D 1,466.[1])

Sdp. 163 bis 165°, $d_{20°}$ 0,842, $\alpha_D + 67{,}5°$, n_D 1,4678.[2])

Schimmel & Co. ermittelten bei der Fraktionierung einer größeren Menge Sabinens aus Sadebaumöl folgende Eigenschaften:

20 % vom Sdp. 162 bis 163°, $d_{15°}$ 0,8481, $\alpha_D + 59° 30'$,
49 % „ „ 163 „ 164°, „ 0,8480, „ $+ 63° 50'$,
31 % „ „ 164 „ 165°, „ 0,8482, „ $+ 68° 54'$.

Besonders hervorzuheben ist das niedrige spezifische Gewicht, durch das sich Sabinen von ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen unterscheidet.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Sabinen in Terpinen über, mit Halogenwasserstoff entstehen die betreffenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte bilden sich aus Sabinen

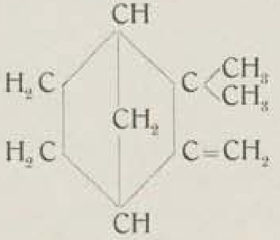
---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **33** (1900), 1464.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 163.

aktives Terpinenol-4 und Terpinenterpin (s. u. Terpinenol). Die Oxydation mit Permanganat verläuft analog wie beim β-Pinen. Das bei 54° schmelzende und unter 15 mm Druck bei 148 bis 150° siedende Sabinenglykol hat Semmler zum Nachweis von Sabinen benutzt. Einfacher und sicherer ist jedoch der von Wallach empfohlene Nachweis mittels des bei der Oxydation bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd entstehenden schwerlöslichen sabinensauren Natriums[1]). Die freie Sabinensäure schmilzt bei 57°. Genau wie Nopinsäure läßt sie sich zu einem Keton $C_9H_{14}O$, dem Sabinaketon, oxydieren, das ebenfalls als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Terpenreihe Verwendung gefunden hat. Das Semicarbazon schmilzt bei 141 bis 142°. Mit Chlorwasserstoff entsteht aus Sabinaketon in methylalkoholischer Lösung ein Monohydrochlorid $C_9H_{15}OCl$ mit dem Smp. 77 bis 78°, während in Eisessiglösung eine Verbindung $C_{18}H_{29}OCl_3$ vom Smp. 124° erhalten wird. Natriumhypobromit oxydiert das Sabinaketon zu Thujadicarbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 142 bis 143° liegt.

Camphen.



Camphen ist der einzige im festen Zustande in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$; trotzdem ist es nur selten gelungen, ihn aus einem ätherischen Öl als kristallisierten Körper abzuscheiden. In dieser Form ist l-Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl isoliert worden; auch aus dem Vorlauf des Ceylon-Citronellöls konnten Schimmel & Co. festes Camphen gewinnen. Der Kohlenwasserstoff findet sich im Pflanzenreich in beiden optisch aktiven Modifikationen:

Als d-Camphen (Austracamphen Berthelots) im Cypressenöl, sibirischen Fichtennadelöl, Ingweröl, Muskatnußöl, Campheröl,

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 359 (1908), 266.

Citronen- und Apfelsinen-Petitgrainöl, süßen Orangenblütenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus* und Spiköl;

Als l-Camphen (Terecamphen Berthelots)[1]) im Öl der Zweige von *Juniperus phoenicea*, Citronenöl, Neroliöl (?), Baldrianöl, Kessoöl, Öl von *Artemisia Herba-alba* und von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*.

Außerdem wurde Camphen gefunden im Wacholderbeeröl, Öl der Douglasfichte, Citronellöl, japanischen Zimtöl, Bergamottöl, Rosmarinöl und Fenchelöl.

Künstlich erhält man Camphen auf verschiedene Weise, hauptsächlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bornylchlorid oder -bromid (aus Pinen oder Borneol); am bequemsten bereitet man es aus Isoborneol durch Wasserentziehung mit Zinkchlorid, doch erhält man auf diesen Wegen auch meist Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Camphen stellt eine weiße, krümelig-kristallinische, schwach campherartig riechende Masse dar, die zur Sublimation neigt, sonst aber gegen Luft und Licht bedeutend beständiger ist als die übrigen Terpene. Da es in festem Zustande erhalten wird und durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser von flüssigen Beimengungen befreit werden kann, so ist es eins der wenigen Terpene, die in ziemlicher Reinheit darstellbar sind. Als Konstanten werden folgende angegeben:

für Camphen aus Borneol-Bornylchlorid:

Smp. 48 bis 49°, Sdp. 160 bis 161°[2]); d_{48° 0,850, n_{C48° 1,4555[3]);
Smp. 53,5 bis 54°, $d_{4^\circ}^{58,6^\circ}$ 0,83808, $n_{D58,6^\circ}$ 1,45314[4]);

für Camphen aus Pinen-Bornylchlorid:

Smp. 51 bis 52°, Sdp. 158,5 bis 159,5°, $d_{4^\circ}^{54^\circ}$ 0,84224, n_{D54° 1,45514[5]);

für Camphen aus Isoborneol:

Smp. 50°, Sdp. 159 bis 160°[6]), 56° bei 15 mm.

---

[1]) Als Terecamphen wird mitunter auch jedes aus Pinenchlorhydrat dargestellte Camphen bezeichnet.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 234.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 210.

[4]) Brühl, Berl. Berichte **25** (1892), 164.

[5]) Brühl, Berl. Berichte **25** (1892), 162.

[6]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 8.

Dem dürften bei 20° etwa die Werte d 0,870 und n_D 1,470 entsprechen.

Das Drehungsvermögen des künstlich aus Pinen- oder Borneol-Bornylchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs schwankt je nach dem Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials und nach der Höhe und Dauer der bei der Umsetzung angewendeten Temperatur; so erhielten Bouchardat und Lafont[1]) bei der Umsetzung von l-Pinen-Bornylchlorid ($[\alpha]_D$ — 28° 30′) mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bei 150 bis 170° Kohlenwasserstoffe, deren Rotationsvermögen $[\alpha]_D$ zwischen — 80° 37′ und — 30° 30′ lag.

Für ein aus Borneol-Bornylchlorid gewonnenes d-Camphen beobachtete Kachler[2]) $[\alpha]_{D85^\circ}$ + 20° (100,3 mm).

Camphen lagert sich nicht so leicht in Isomere um wie andere Terpene; zwar wird es auch durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder konzentrierter Schwefelsäure verändert, es entstehen aber dabei Zersetzungsprodukte, welche nicht der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen.

Als Terpen mit einer Doppelbindung liefert Camphen Additionsprodukte, sowohl mit Halogenen (Smp. des Dibromids, 91 bis 91,5°) als auch mit Halogenwasserstoffen, dagegen nicht mit Nitrosylchlorid; jedoch sind einige teils direkt, teils auf Umwegen gewonnene Verbindungen des Camphens mit Oxyden des Stickstoffs bekannt. Über die Beziehungen zwischen Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid und den entsprechenden Verbindungen des Borneols oder Isoborneols liegen ausgedehnte Untersuchungen vor.

Camphenchlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Camphens. Es schmilzt bei etwa 155°; die Literaturangaben[3]) stimmen aber nicht miteinander überein, es werden Schmelzpunkte von 142 bis 164° angegeben.

---

[1]) Compt. rend. **104** (1887), 694; Bull. Soc. chim. II. **47** (1887), 439.

[2]) Liebigs Annalen **197** (1879), 97.

[3]) Kachler u. Spitzer, Liebigs Annalen **200** (1880), 343; Jünger u. Klages, Berl. Berichte **29** (1896), 545; Reychler, ibidem **32** (1899), 2302; Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. II. **65** (1902), 201.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Ozon wirken nicht in gleicher Weise auf den Kohlenwasserstoff ein. Aus dem Verlauf der Oxydation mit Permanganat scheint hervorzugehen, daß das künstliche Camphen nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von wenigstens drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. So resultierten bei der Oxydation eines aus Isoborneol dargestellten Camphens mit Permanganat drei verschiedene Produkte: Camphenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, Smp. 200°, Camphencamphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, Smp. 135,5 bis 136° und Cyclen, $C_{10}H_{16}$, Smp. 68°, Sdp. 152,8°[1]). Aus dem Camphenglykol entsteht durch weitere Oxydation Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, (Smp. 171 bis 172°), und Camphenilon, $C_9H_{14}O$ (Smp. 36 bis 38°). Aus dem natürlichen Camphen scheint eine isomere Camphencamphersäure (Smp. 142°) zu entstehen, die mit der oben erwähnten nicht identisch ist[2]). Salpetersäure oxydiert Camphen zur dreibasischen Camphoylsäure (Marsh und Gardner), $C_{10}H_{14}O_6$ (Bredts Carboxylapocamphersäure, Smp. 202°); daneben entstehen geringe Mengen des schon erwähnten Ketons $C_9H_{14}O$; Chromsäuregemisch liefert in der Hauptsache Campher neben wenig Camphersäure und anderen Produkten. Durch Oxydation mit Ozon gelangt man zu Camphenilon.

Alle diese Derivate eignen sich aber nicht gut zur Charakterisierung des Camphens. Hat man schon ziemlich reine, stark camphenhaltige Fraktionen, so kann man den Kohlenwasserstoff in Gestalt seines Chlorhydrats abscheiden; besser aber ist Camphen durch die Überführung in Isoborneol nachzuweisen. Nur wenn neben dem Camphen Pinen in größerer Menge vorhanden ist, läßt sich der Nachweis auch auf diese Weise schlecht führen, weil das mit dem Isoborneol zugleich entstehende inaktive Terpineol ersteres in Lösung erhält und eine Trennung des Gemisches nur unvollkommen gelingt.

Zur Umwandlung des Camphens in Isoborneol[3]) werden 100 T. Camphenfraktion mit 250 T. Eisessig und 10 T. 50-prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 2 bis 3

[1]) Moycho u. Zienkowski, Liebigs Annalen 340 (1905), 17, 40.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen 366 (1907), 84.

[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 1. — Neben Isoborneol bildet sich auch etwas Borneol. Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4923.

Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmt; das anfangs in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Nach beendeter Reaktion scheidet man das gebildete Acetat durch Wasser ab, wäscht es wiederholt und verseift es durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 g Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols fällt das Isoborneol auf Zusatz von Wasser zum Rückstande als krümelige Masse aus, die durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Der Schmelzpunkt des Isoborneols liegt bei 212°; die Bestimmung muß jedoch, wegen der außerordentlichen Sublimationsfähigkeit des Isoborneols, im beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen vorgenommen werden. Zur weiteren Charakterisierung des Isoborneols kann auch noch seine Bromalverbindung vom Smp. 71 bis 72° herangezogen werden.

Zu bemerken ist, daß dieses Isoborneol stets auch Borneol enthält. Die Phenylurethane beider Alkohole schmelzen bei 138 bis 139°.

Einige neuere Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß Camphen in verschiedenen Modifikationen vorkommt, die sich durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte unterscheiden, über deren Konstitution jedoch bis jetzt noch nichts Näheres bekannt ist. So isolierte Wallach[1]) aus einem sibirischen Fichtennadelöl ein Camphen mit folgenden Eigenschaften:

Smp. 39°, Sdp. 160 bis 161°, $d_{40°}$ 0,8555, $[\alpha]_D$ — 84,9°, $n_{D40°}$ 1,46207, Mol.-Refr. 43,71, ber. f. $C_{10}H_{16}$ /¯ 43,53.

Durch Oxydation dieses Camphens mit Permanganat entstand eine mit Camphencamphersäure isomere Säure vom Smp. 142°. Das Chlorhydrat schmolz bei 51°. Dasselbe Camphen ist auch im Citronellöl nachgewiesen worden.

Aus Bornylamin erhielt Wallach[2]) durch die Einwirkung von Natriumnitrit ein Camphen (Smp. 50°; Sdp. 160 bis 161°), das durch eine auffallend starke optische Aktivität ($[\alpha]_D$ + 103,89°) ausgezeichnet war.

---

[1]) Liebigs Annalen 357 (1907), 79.

[2]) Ibidem 84.

Fenchen.

Ein strikter Beweis dafür, daß sich Fenchen in ätherischen Ölen findet, ist bisher noch nicht erbracht worden, man hat nur aus der Bildung von Fenchylalkohol aus Terpenfraktionen, die um 160° siedeten, auf das Vorkommen von Fenchen geschlossen; so erhielten Bouchardat und Tardy[1]) aus einem Öl von *Eucalyptus Globulus* ein Terpen, das beim Erhitzen mit Benzoesäure Fenchylalkohol lieferte. Als dieselben Autoren französisches Terpentinöl mit Schwefelsäure (1/10 seines Gewichts) versetzten und dann das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 150° erhitzten, entstand u. a. ein ziemlich lösliches Kaliumsalz, das durch Zusatz von Wasser in Kaliumbisulfat und d-Fenchylalkohol zerfiel[2]). Schimmel & Co. konnten aber bei Wiederholung des Versuchs diesen Alkohol nicht finden[3]). Da es jedoch nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch Fenchen unter die natürlich vorkommenden Terpene einzureihen ist, so möge es auch hier kurz erwähnt werden.

Künstlich ist Fenchen durch Wasserentziehung aus Fenchylalkohol oder durch Salzsäureabspaltung aus Fenchylchlorid dargestellt worden[4]); auch wurde es aus Nopinon, einem Abbauprodukte des β-Pinens, auf synthetischem Wege gewonnen[5]). Durch Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure erhielt Wallach[6]) in der Hauptsache ein bei 156 bis 157° siedendes Fenchen mit den Konstanten: d_{19° 0,869, $\alpha_D - 32°12'$, n_{D19° 1,4724.

Die Isomerieverhältnisse sind bei diesem Kohlenwasserstoff noch viel komplizierter als bei den Camphenen, und kaum eins der erhaltenen Fenchene dürfte ein einheitlicher, reiner Kohlenwasserstoff gewesen sein. Selbst bei gleichmäßiger Darstellungsweise ergaben sich Schwankungen in den Konstanten, besonders im Drehungsvermögen. Neben semicyclischen Fenchenen scheinen auch solche mit der doppelten Bindung im Ring zu existieren,

[1]) Compt. rend. **120** (1895), 1418.
[2]) Compt. rend. **125** (1897), 113.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 47.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **263** (1891), 149.
[5]) Wallach, ibidem **357** (1907), 53; **363** (1908), 3.
[6]) Ibidem **362** (1908), 180.

deren Siedepunkt bedeutend tiefer liegt. Für das nur in flüssigem Zustande bekannte, im Geruch an Camphen erinnernde Terpen sind als Konstanten ermittelt:

Sdp. 154 bis 155°, $d_{18°}$ 0,8660, $n_{D18°}$ 1,4693.

Sdp. 155 bis 156°, $d_{18°}$ 0,8670, $n_{D18°}$ 1,47047[1]), $\alpha_D \pm 21°$[2]).

Bei wiederholten Versuchen ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 154 bis 156° (765 mm), $d_{15°}$ 0,8660 bis 0,8665, $n_{D16°}$ 1,46733 bis 1,46832.

Aus dem oben erwähnten l-Fenchen ($[\alpha]_D - 32°12'$) stellte Wallach[3]) ein rechtsdrehendes Dibromid dar, das bei 87 bis 88° schmolz und die spez. Drehung + 42,83° zeigte. Ein aus d-Fenchen erhaltenes Dibromid (das Fenchen war aus l-Fenchon aus Thujaöl dargestellt) schmolz gleichfalls bei 87 bis 88°. Ein Gemisch gleicher Teile der Bromide zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp. 62°[4]).

Sonst gibt Fenchen aber weder mit Halogenen noch mit Halogenwasserstoffen oder Nitrosylchlorid charakteristische Additionsprodukte, die zum Nachweis herangezogen werden könnten; dagegen läßt es sich in derselben Weise, wie beim Camphen angegeben ist, mit Eisessig und Schwefelsäure zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Isofenchylalkohol (Smp. 61,5 bis 62°), hydratisieren, der mit Phenylisocyanat ein bei 106 bis 107° schmelzendes Phenylurethan liefert[5]).

Aus den semicyclischen Fenchenen entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfenchensäuren, die durch schwerlösliche Natriumsalze ausgezeichnet sind.

Isofenchen. Das von Bertram und Helle[6]) aus Isofenchylalkohol erhaltene Isofenchen wurde von Wallach[7]) als D-d-Fenchen erkannt.

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **300** (1898), 313.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **302** (1898), 376.

[3]) Liebigs Annalen **362** (1908), 182.

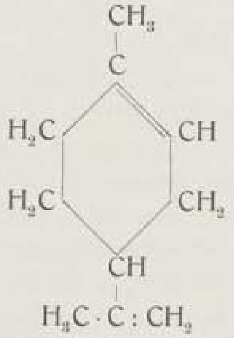
[4]) Ibidem 199.

[5]) Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 293; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 55; April **1900**, 57.

[6]) Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 303.

[7]) Liebigs Annalen **362** (1908), 193.

Limonen.



Limonen ist ein sehr verbreitetes Terpen; es findet sich in den ätherischen Ölen außer in der rechts- und linksdrehenden auch in der racemischen Modifikation, die Dipenten genannt und gewöhnlich als besonderer Kohlenwasserstoff aufgeführt wird.

d-Limonen ist enthalten in den Aurantieenölen, am reichlichsten im Pomeranzenschalen-, im Citronen-, Bergamott-, Mandarinenöl, italienischen und westindischen Limettöl, Neroli- und Petitgrainöl, ferner im virginischen Cedernblätteröl, im Nadelöl von *Callitris glauca*, Gingergrasöl, Campheröl, Kuromojiöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Cedroöl, Manila-Elemiöl, Buccoblätteröl, Kümmelöl, Dillöl, macedonischen Fenchelöl, Sellerieöl, Öl von *Monarda punctata* und im Erigeronöl.

l-Limonen ist gefunden worden im Edeltannenzapfen- und nadelöl, Terpentinöl von *Pinus serotina*, finnländischen Terpentinöl (?), Öl von *Monodora Myristica*, *Eucalyptus Staigeriana*, amerikanischen Pfefferminzöl, russischen Krauseminzöl, Öl von *Bystropogon origanifolius*, amerikanischen Poleiöl, Verbenaöl und Goldrutenöl.

Limonen von nicht bekannter Drehungsrichtung ist nachgewiesen worden im Rautenöl, Myrrhenöl, in einem Fagaraöl und im Öl von *Monarda fistulosa*.

Auch auf synthetischem Wege ist Limonen wiederholt dargestellt worden.

Man kann d-Limonen in ziemlicher Reinheit durch fraktionierte Destillation von Pomeranzenschalen- oder Kümmelöl, l-Limonen in gleicher Weise aus Edeltannenzapfenöl darstellen. Der sorgfältigst gereinigte Kohlenwasserstoff besitzt angenehm citronenartigen Geruch. Die physikalischen Konstanten sind etwa folgende:

Sdp. 175 bis 176°, $d_{15°}$ 0,850, $n_{D20°}$ 1,475.

Für l-Limonen aus Fichtennadelöl fand Wallach:

Sdp. 175 bis 176°, $d_{20°}$ 0,846, $n_{D20°}$ 1,47459[1]).

Das Drehungsvermögen ist sehr hoch, wechselt aber mit der Darstellung; als höchste Ablenkung für den natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoff wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. für ein im Vakuum fraktioniertes d-Limonen aus Kümmelöl $[\alpha]_D + 123° 40'$ beobachtet; ein von Godlewski und Roshanowitsch[2]) dargestelltes synthetisches Limonen zeigte $[\alpha]_D + 125° 36'$. Für l-Limonen aus Fichtennadelöl hat Wallach[3]) $[\alpha]_D - 105°$ (in Alkohol- oder Chloroformlösung) angegeben; an l-Limonen aus Tannenzapfenöl wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 176,5°, $d_{15°}$ 0,8472, $\alpha_D - 101° 10'$, $[\alpha]_D - 119{,}41°$, $n_{D20°}$ 1,47303.

Die beiden Limonene verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie geben dieselben, sich nur durch die Drehungsrichtung unterscheidenden Derivate; durch Mischen von d- und l-Limonen entsteht Dipenten, das sich auch bildet, wenn die optisch aktiven Limonene auf höhere Temperatur erhitzt oder mit Säuren behandelt werden. Säuren bewirken bei der Einwirkung in der Kälte oft Wasseranlagerung unter Bildung von Terpineol und Terpinhydrat, warme Säuren spalten aber aus diesen Produkten beim Erwärmen wieder Wasser ab unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Limonen in Cymol. In völlig trocknem Zustande absorbiert Limonen ein Molekül Halogenwasserstoff unter Bildung von Limonenmonochlorhydrat,

---

[1]) Liebigs Annalen **246** (1888), 222.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **31** (1899), 209. Nach Chem. Zentralbl. 1899, I. 1241.

[3]) Liebigs Annalen **246** (1888), 222; Wallach u. Conrady, ibidem **252** (1889), 145.

das bei der Behandlung mit Natriumacetat aktives α-Terpineol liefert[1]); nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit findet Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoff statt, und dabei bilden sich die auf S. 329 beschriebenen Derivate des Dipentens.

Limonen nimmt 4 Atome Brom auf und bildet damit das bei 104 bis 105° schmelzende, optisch aktive Limonentetrabromid (s. S. 327). Durch Addition von Nitrosylchlorid entstehen jeweils zwei physikalisch isomere (α- und β-) Nitrosochloride[2]), die in ähnlicher Weise wie Pinennitrosochlorid dargestellt werden und durch Chloroform, in dem sie verschieden löslich sind, getrennt werden können. Die Nitrosochloride verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie gehen beide durch Salzsäureentziehung mit alkoholischem Alkali in das bei 72° schmelzende Carvoxim über und liefern bei der Umsetzung mit Basen dieselben (zwei Reihen) Nitrolamine[3]), von denen zu erwähnen sind das α- und β-Nitrolpiperidin, Smp. 94° resp. 110°, das α- und β-Anilid, Smp. 112° resp. 153°, und das α-Nitrolbenzylamin vom Smp. 93°. Auch das oben genannte Limonenmonochlorhydrat liefert ein Nitrosat.

Durch verdünnte Permanganatlösung wird Limonen in den gesättigten vieratomigen Alkohol Limonetrit (Smp. 191,5 bis 192°) übergeführt[4]); die sonstigen, bei Oxydationen von Limonen entstehenden Produkte bieten wenig Charakteristisches.

Das am bequemsten zur Identifizierung zu verwendende Derivat des Limonens ist das Tetrabromid; um es darzustellen, verdünnt man nach Wallachs Angabe[5]) die auf Limonen zu prüfende, möglichst reine Fraktion mit etwa dem vierfachen Volumen Eisessig und setzt der gut gekühlten Lösung so lange tropfenweise Brom hinzu, wie dieses unter Entfärbung aufgenommen wird; die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Sie sind im Gegensatz zu denen des Dipententetrabromids meist

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2190; Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 154.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 109.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **270** (1892), 172.

[4]) Wagner, Berl. Berichte **23** (1890), 2315.

[5]) Liebigs Annalen **239** (1887), 3.

glattflächig, weich und biegsam[1]). Der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromids liegt bei 104,5°, die spezifische Drehung in Chloroformlösung beträgt +73,27 resp. —73,45°.

Zu berücksichtigen ist bei der Darstellung des Tetrabromids, daß es nicht auf Anwendung absolut wasserfreier Reagentien ankommt, diese geben vielmehr zur Bildung eines nicht kristallisierenden Tetrabromids Veranlassung; trotzdem ist das kristallisierte Produkt als das normale Bromid anzusehen.[2]) Alkohol und Äther als Verdünnungsmittel anzuwenden, wird von Wallach widerraten, da sie die Entstehung flüssiger Nebenprodukte veranlassen; der gleiche Übelstand tritt auch ein, wenn die Terpenfraktionen wenig einheitlich sind.

Kleine Abänderungen in der Methode der Darstellung sind von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Baeyer und Villiger[3]) benutzen als Verdünnungsmittel ein Gemisch von 1 Vol. Amylalkohol und 2 Vol. Äther und tropfen das Brom unter Abkühlen ein; in dem Maße, wie der Äther verdunstet, soll sich alsdann das Tetrabromid abscheiden.

Power und Kleber[4]) lassen die auf Limonen zu prüfende Fraktion so lange in ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und Brom eintropfen, bis ein nur noch geringer Überschuß an Brom vorhanden ist, entfärben dann mit wäßriger Lösung von schwefliger Säure und fällen das Bromid mit Wasser; sie wollen auf diese Weise die bei der sonst üblichen Bromierungsart stets zu beobachtende Bildung von Bromwasserstoff vermeiden und verhindern, daß nichtkristallisierende Bromide aus isomeren Terpenen gebildet werden.

Eine Vereinigung beider Methoden ist schließlich von Godlewsky[5]) empfohlen worden, der vorschreibt, die Lösung des Terpens in einer Mischung gleicher Gewichtsteile Amylalkohol und Äther in ätherische Bromlösung, die während der Dauer der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen ist, eintropfen zu lassen.

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 279.

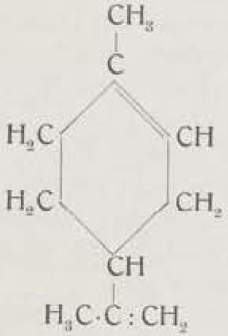
[2]) Wallach, ibidem 264 (1891), 14.

[3]) Berl. Berichte 27 (1894), 448.

[4]) Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 160; Arch. der Pharm. 232 (1894), 646.

[5]) Chem. Ztg. 22 (1898), 827.

Dipenten.



In der Natur ist die optisch inaktive Modifikation des Limonens, das Dipenten, oft beobachtet worden, allerdings nicht so häufig wie Limonen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nachgewiesenes Dipenten infolge der Darstellungsweise oder durch langes Erhitzen der Öle beim Fraktionieren sich aus ursprünglich vorhandenem Pinen oder Limonen gebildet haben kann. Dipenten ist in folgenden Ölen aufgefunden worden: Im Öl des Terpentins verschiedener Pinusarten, in Kienölen, im Rottannennadelöl, schwedischen Terpentinöl, sibirischen Fichtennadelöl, Nadelöl von *Callitris glauca*, Palmarosaöl, Lemongrasöl, Citronellöl, Gingergrasöl, Cardamomenöl, Pfefferöl, Cubebenöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Kuromojiöl, Campheröl, Zimtwurzelöl, Massoyrindenöl, Apopinöl, Bergamottöl, Limettblätteröl, Neroliöl, Wartaraöl, Buccoblätteröl, Weihrauchöl, Elemiöl, Myrrhenöl, Myrtenöl, Ajowanöl, Corianderöl, Cuminöl, Fenchelöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus*, im amerikanischen Poleiöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl.

Abgesehen von seiner Bildung aus gleichen Teilen d- und l-Limonen wird es synthetisch durch Polymerisation des ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes Isopren, C_5H_8, sowie neben Terpinen durch Wasserentziehung aus den aliphatischen Alkoholen Linalool und Geraniol erhalten; es entsteht aber auch durch Isomerisierung anderer Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, z. B. Pinen, Limonen, Phellandren, sowie aus sauerstoffhaltigen Verbindungen durch verschiedene Umwandlungen,

so z. B. aus Cineol, Terpineol und Terpinhydrat. Auch wurde Dipenten neben Cineol und Limonen bei der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger Säure erhalten.

Das relativ reinste Dipenten erhält man bei der trocknen Destillation des Kautschuks; nach Beseitigung des isoprenhaltigen Vorlaufes wird die von 172 bis 178° siedende Fraktion mehrmals einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen. Dabei kann etwa mitanwesendes, gleichsiedendes Cineol an der starken Erhöhung des spezifischen Gewichts erkannt werden. Ein weniger reines Präparat erhält man aus Dipentendichlorhydrat durch Salzsäureabspaltung mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig[1]) oder aus kristallisiertem Terpineol durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat[2]).

Von Limonen unterscheidet sich Dipenten in seinen physikalischen Eigenschaften nur durch die optische Inaktivität; der Siedepunkt ganz reinen Dipentens ist wohl derselbe wie der des Limonens, doch hat man beim Aufsuchen des Dipentens in Kohlenwasserstoffgemischen die etwas höher als Limonen siedenden Fraktionen zu berücksichtigen[3]). Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent stimmen mit den für Limonen ermittelten Daten völlig überein. Für Dipenten aus Kautschuk ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 175 bis 176°, d_{20° 0,844, n_{D20° 1,47194.

Dipenten ist verhältnismäßig beständig, denn durch Erhitzen geht es nicht in einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ über, sondern liefert Polymere; dagegen wandelt alkoholische Schwefelsäure es beim Erwärmen in Terpinen um. Seine Derivate sind inaktiv und können sowohl aus Dipenten selbst, als auch durch Vereinigung äquivalenter Mengen der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen des Limonens erhalten werden; sie weisen gegen die der aktiven Limonene einige kleine Unterschiede auf, namentlich in Bezug auf die Schmelzpunkte. Gegen Halogenwasserstoff, Brom und Nitrosylchlorid verhält sich Dipenten wie die aktiven Limonene; die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **239** (1887), 3; **245** (1888), 196. Vgl. dazu Tilden und Williamson, Journ. chem. Soc. **63** (1893), 294.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 109.

[3]) Wallach, ibidem **286** (1895), 138; Berl. Berichte **40** (1907), 600.

entstehenden festen Additionsprodukte existieren in zwei verschiedenen Formen, der cis- und trans-Modifikation[1]), von denen die niedriger schmelzende und leichter lösliche als cis-Form bezeichnet wird. Die höher schmelzende trans-Form ist die beständigere, sie bildet sich stets, wenn die Reaktion unter Erwärmung verläuft; in der Kälte entstehen meist beide Formen zugleich. Da man gewöhnlich die trans-Form erhält, so beziehen sich die folgenden Angaben nur auf diese Verbindungen. Dipentendichlor-, dibrom- und dijodhydrat erhält man sowohl aus Limonen wie Dipenten, wenn die abgekühlten Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe in Äther, Eisessig usw. mit den betreffenden Halogenwasserstoffen gesättigt werden; beim Verdunsten des Lösungsmittels oder Verdünnen desselben mit Wasser scheiden sich die Verbindungen als bald kristallisierende Öle ab. Da Terpinen analoge Verbindungen liefert, so können die entstandenen Dihalogenhydrate sich gegenseitig am Kristallisieren hindern, da Gemische oft ganz bedeutende Schmelzpunktsdepressionen verursachen. Eine Trennung der Dipenten- und Terpinendihalogenhydrate kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Beständigkeit gegen verdünntes Alkali erreicht werden[2]).

Das Dipentendichlorhydrat schmilzt bei 50° und kann aus seiner alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kristallisiert erhalten werden; das Dibromhydrat bildet rhombische, atlasglänzende Tafeln und hat den Smp. 64°, das Dijodhydrat krystallisiert in verschiedenen Formen und schmilzt bei 77 bis 81°. Aus allen diesen Verbindungen läßt sich durch Entziehung von Halogenwasserstoff Dipenten regenerieren; durch Schütteln der Halogenderivate mit verdünntem Alkali entstehen α-Terpineol und Terpinhydrat.

Die Nitrosylchloridverbindung ist, wie beim Limonen, so auch beim Dipenten in zwei physikalisch isomeren Modifikationen (α und β) bekannt, die löslicher sind als die der aktiven Komponenten und beide beim Abspalten von Salzsäure mit alkoholischem Kali aktives Carvoxim vom Smp. 93° liefern; bei der Umsetzung mit Basen entstehen aus den Nitrosochloriden je zwei Nitrolamine, von denen die Nitrolpiperidine bei 154 und 152°, die Anilide

[1]) Baeyer, Berl. Berichte **26** (1893), 2861.

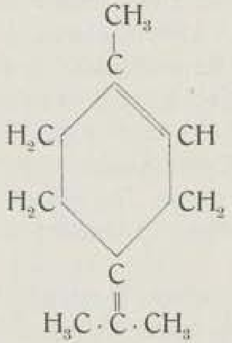
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **350** (1906), 160.

bei 125 und 149° und das besonders charakteristische α-Nitrolbenzylamin bei 110° schmelzen. Auch ein Nitrosat des Dipentens und des aus diesem, wie bei Limonen angegeben, erhältlichen Monochlorhydrats ist bekannt[1]).

Die zum Nachweis des Dipentens gewöhnlich benutzte Verbindung ist das Tetrabromid[2]), dessen Darstellung aus Dipenten in der gleichen Weise erfolgt, wie es für Limonentetrabromid beschrieben wurde; es bildet sich auch, wenn konzentrierte Lösungen gleicher Gewichtsmengen d- und l-Limonentetrabromid gemischt werden[3]). Die Kristalle unterscheiden sich durch ihren Habitus, — Dipententetrabromid ist im Gegensatz zum Limonentetrabromid stets in der Vertikalzone schilfartig gestreift und auffallend spröde —, die Schwerlöslichkeit und den höheren Schmelzpunkt, 124 bis 125°, wesentlich von denjenigen der Limonenverbindung. Zur Identifizierung eignet sich das oben erwähnte Nitrosochlorid mit dem zugehörigen Nitrolbenzylamin, die Überführung des Nitrosochlorids in Carvoxim, sowie das S. 330 beschriebene Dichlorhydrat.

Wenn Gemenge von Limonen und Dipenten vorliegen, was häufiger der Fall sein dürfte, so ist zu beachten, daß sich die Dipentenderivate im allgemeinen zuerst abscheiden.

Terpinolen.



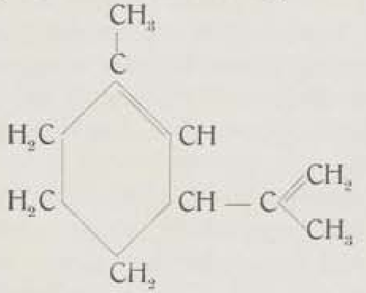
Dieses Terpen ist bisher nur auf synthetischem Wege erhalten worden, doch will Clover[4]) es in einem Manila-Elemiöl

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 258.
[2]) Wallach, ibidem **227** (1885), 278.
[3]) Wallach, ibidem **246** (1888), 226.
[4]) Philippine Journ. of sc. **2** (1907), A. 17.

aufgefunden haben, wobei er eine allmähliche Umwandlung in Dipenten beobachtete. Auch ist neuerdings seine Anwesenheit im Corianderöl wahrscheinlich gemacht[1]).

Der Siedepunkt des Terpinolens liegt bei etwa 185 bis 187°. Als charakteristische Derivate sind anzuführen das bei 116° schmelzende Tetrabromid und das Dibromid vom Smp. 69 bis 70°. Mit Halogenwasserstoff entstehen aus Terpinolen die entsprechenden Dipentenderivate. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man den bei 148 bis 150° schmelzenden Terpinolen-erythrit, $C_{10}H_{16}(OH)_4 + H_2O$.

Sylvestren
(i-Sylvestren = Carvestren).



Das Sylvestren ist eins der seltener vorkommenden Terpene; man hat es bisher, und zwar immer nur als optisch rechtsdrehende Modifikation, hauptsächlich in Ölen aus Pinaceen gefunden, nämlich im schwedischen und finnländischen Kienöl, im finnländischen, russischen und schwedischen Terpentinöl, im deutschen, schwedischen und englischen Kiefernadelöl, im Latschenkiefernöl und Cypressenöl. Ob, wie More[2]) behauptet, in dem aus dem Harz von *Dacryodes hexandra* destillierten Öle l-Sylvestren enthalten ist, bedarf jedenfalls noch der Bestätigung.

In verhältnismäßig reinem Zustande läßt es sich gewinnen, wenn man aus stark sylvestrenhaltigen Fraktionen das Dichlorhydrat darstellt und dieses durch Kochen mit Anilin[3]) oder mit Natriumacetat und Eisessig[4]) zerlegt. Der so erhaltene Kohlen-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 33.
[2]) Journ. chem. Soc. **75** (1899), 718.
[3]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 243.
[4]) Wallach, Liebigs Annalen **239** (1887), 25; **245** (1888), 197.

wasserstoff gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr dem Limonen. Wie dieses hat er einen angenehmen, an Citronenöl erinnernden Geruch, und sein spezifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen fast völlig mit denen des Limonens überein.

Atterberg, der Entdecker des Sylvestrens, ermittelte für diesen Kohlenwasserstoff:

Sdp. 173 bis 175°, $d_{16°}$ 0,8612, $[\alpha]_{D16°}$ + 19,5°[1]).

Wallach gibt folgende Konstanten an:

Sdp. 176 bis 177°, $d_{16°}$ 0,851, n_D 1,47799[2]).

Sdp. 175 bis 176°, $d_{20°}$ 0,848, $[\alpha]_D$ + 66,32° (in Chloroform) n_D 1,47573[3]).

Beim Erhitzen auf 250° wird Sylvestren polymerisiert, es wird aber weder hierbei, noch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in isomere Terpene umgewandelt; dieser Kohlenwasserstoff ist also einer der beständigsten der Terpenreihe. Wie Limonen, so besitzt auch Sylvestren zwei durch Addition von Halogenwasserstoff, Brom oder Nitrosylchlorid ganz oder teilweise lösbare Doppelbindungen. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dichlorhydrat, das im Gegensatz zum inaktiven Dipentendichlorhydrat optisch aktiv (rechtsdrehend) ist und bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffs aktives Sylvestren entstehen läßt. Das Tetrabromid, in derselben Weise wie das des Limonens dargestellt, schmilzt bei 135 bis 136°, doch erhält man es sehr schwer in fester Form, wenn, wie es meist bei Terpenfraktionen der Fall ist, auch andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Reines Sylvestren gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 106 bis 107° schmelzendes Nitrosochlorid, das beim Umsetzen mit Benzylamin eine Nitrolaminbase vom Smp. 71 bis 72° bildet.

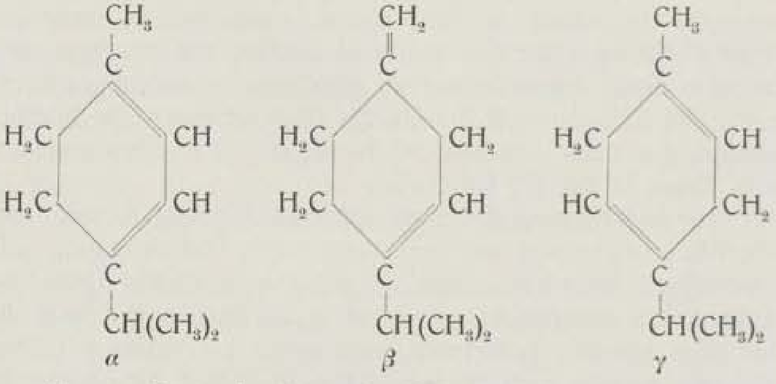
Zur Abscheidung des Sylvestrens aus Gemengen, sowie zur Identifizierung eignet sich am besten das Dichlorhydrat. Die Darstellung dieser Verbindung, die sich nur bei starker Abkühlung kristallisiert ausscheidet, geschieht in der Weise, daß man die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte Fraktion mit Salzsäuregas sättigt, nach etwa zweitägigem Stehen den Äther abdestilliert und den Rückstand durch starke Abkühlung zum

[1]) Berl. Berichte **10** (1877), 1206.
[2]) Liebigs Annalen **245** (1888), 198.
[3]) Liebigs Annalen **252** (1889), 149.

Kristallisieren bringt. Der Kristallbrei wird auf porösen Tonplatten von öligen Beimengungen befreit, und das zunächst aus dem gleichen Gewicht Alkohol umkristallisierte Hydrochlorid durch fraktionierte Kristallisation aus Äther, in dem es schwerer löslich ist als die entsprechende Dipentenverbindung, gereinigt; der Schmelzpunkt des reinen Dichlorhydrats liegt bei 72°[1]). Zu beachten ist, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dipenten oder solchen Terpenen, die bei der Einwirkung von Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergehen, Gemische von Chlorhydraten erhalten werden, deren Schmelzpunkt um so niedriger liegt, je größer der Gehalt an Dipentendichlorhydrat ist. Das Dibromhydrat des Sylvestrens schmilzt bei 72°, das Dijodhydrat bei 66 bis 67°. Beim Behandeln der Dihalogenhydrate mit verdünnter Kalilauge entsteht das bei 135 bis 136° schmelzende Sylveterpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, neben Sylveterpineol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Sdp. 210 bis 214°[2]), Verbindungen, die den aus Dipentendichlorhydrat auf gleiche Weise erhaltenen entsprechen.

Löst man einige Tropfen Sylvestren in Acetanhydrid und fügt zu der Lösung einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine prachtvolle Blaufärbung; diese Reaktion gelingt nur, wenn die zu prüfenden Fraktionen reich an diesem Kohlenwasserstoff sind.

Terpinen.



Unsere Kenntnis über das Vorkommen von Terpinen in ätherischen Ölen war bis vor kurzem sehr beschränkt, da als

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 241; **239** (1887), 25.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **357** (1907), 72.

einziges exaktes Charakteristikum für die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in einem Öle, neben den auch von anderen Kohlenwasserstoffen gebildeten Terpinendihalogeniden, nur das Anlagerungsprodukt mit salpetriger Säure in Frage kam. Man bezeichnete bisher als Terpinen einen Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosit vom Smp. 155° bildet. Der künstlich dargestellte Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von 2 Isomeren, von Wallach α- und γ-Terpinen genannt, dessen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode wechselt.

Der Kohlenwasserstoff ist zuerst von Weber[1]) im Öl der langen Ceylon-Cardamomen aufgefunden worden; später konnte er dann mit Hilfe des Nitrosits vom Smp. 155° noch im Zittwersamenöl, Manila-Elemiöl, Dillkrautöl und Majoranöl nachgewiesen werden. Erst die Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) zeigten, daß beide von Wallach als Bestandteile des künstlichen Terpinens gekennzeichnete Kohlenwasserstoffe auch in ätherischen Ölen enthalten sind, und zwar wurde α-Terpinen aufgefunden im Corianderöl, γ-Terpinen im Ajowanöl, Citronenöl und Corianderöl.

Künstlich wird Terpinen erhalten durch Einwirkung von Säuren auf Kohlenwasserstoffe wie Pinen, Dipenten und Phellandren, oder auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Linalool, Geraniol, Terpineol, Terpinenol, Terpinenterpin, Terpinhydrat, Dihydrocarveol und Cineol, ferner durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren aus den Terpinenhalogeniden und durch besondere Umsetzung aus Carvenylamin, Carvenon und Methyldichlormethyl-ketodihydrobenzol. Besonders geeignet zur Darstellung von α-terpinenreichen Präparaten sind die Synthesen von Semmler[3]) und Auwers[4]). Reine Produkte erhält man aber auch hier nicht, sodaß die Konstanten nur annähernde Gültigkeit haben. Wallach[5]) fand für ein Terpinen, das er durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon erhielt, nach mehrfacher Destillation über Natrium, folgende Konstanten:

Sdp. 174 bis 179°, $d_{22°}$ 0,842, n_D 1,4719,

[1]) Liebigs Annalen **238** (1887), 107.
[2]) Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.
[3]) Berl. Berichte **41** (1908), 4474; **42** (1909), 522.
[4]) Berl. Berichte **42** (1909), 2424.
[5]) Liebigs Annalen **362** (1908), 301.

und für ein durch Erhitzen des Hydrochlorids mit Anilin erhaltenes Präparat[1]):

Sdp. 179 bis 181°, $d_{20°}$ 0,846, n_D 1,4789.

Schimmel & Co. beobachteten für eine aus α- und γ-Terpinen bestehende Fraktion des Corianderöls:

Sdp. 177 bis 178°, $d_{15°}$ 0,8485, $\alpha_D + 0°32'$, $n_{D20°}$ 1,47650.

Eine große Ähnlichkeit hat das Terpinen mit Dipenten. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Terpinenhalogenhydrate, die denen des Dipentens zum Verwechseln ähnlich sind. Es existieren cis- und trans-Modifikationen, von denen nur die letzteren für die Charakterisierung in Frage kommen, weil die cis-Verbindungen flüssig sind.

Das Terpinendihydrochlorid schmilzt bei 51 bis 52°, das Dihydrobromid bei 58 bis 59°, das Dihydrojodid bei 76°. Von den isomeren Dipentenverbindungen können sie durch die beim Mischen von gleichen Teilen entstehenden starken Schmelzpunktsdepressionen unterschieden werden. Durch Kochen des Hydrochlorids mit Basen erhält man ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen. Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge entstehen neben cis- und trans-Terpin, Terpinenterpin (Smp. 137 bis 138°), Terpinenol-4 und γ-Terpinenol.

Einwirkung von Brom auf Terpinen liefert nur flüssige Verbindungen. Ein Nitrosochlorid konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Durch Addition von salpetriger Säure entsteht das Terpinennitrosit vom Smp. 155°, das bei der Umsetzung mit Basen wie Piperidin und Benzylamin Nitrolamine liefert, von denen das Nitrolpiperidin bei 153 bis 154°, das Nitrolbenzylamin bei 137° schmilzt. Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig lassen sich das Terpinennitrosit und die Nitrolamine zu Carvenon reduzieren; bei Anwendung energischer wirkender Reduktionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol, geht die Reduktion leicht weiter unter Bildung von Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin. Nach Wallach ist das Nitrosit ein Derivat des α-Terpinens, aus dem durch Oxydation mit Permanganat die i-α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure vom Smp. 188 bis 189° entsteht, deren Lacton bei 72 bis 73° schmilzt. Bei weiterer Oxydation erhält man aus dieser Säure Dimethylacetonylaceton (Semicarbazid-Verbindung Smp. 201 bis 202°; Dioxim Smp. 137°).

[1]) Liebigs Annalen **350** (1906), 149.

Aus γ-Terpinen entsteht bei der gleichen Oxydation der Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ vom Smp. 237°. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erhält man hieraus Carvacrol und Thymol.

Zum Nachweis von Terpinen in ätherischen Ölen untersucht man die Fraktion vom Sdp. 175 bis 185°. Einen Anhalt gibt in diesem Falle schon die Entstehung von Terpinendihydrochlorid vom Smp. 52° durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes, denn Thujen und Sabinen sowie Terpinenol und Terpinenterpin, die ebenfalls dieses Chlorid bilden, sieden teils höher, teils niedriger. Sehr geeignet zum Nachweis ist das Terpinennitrosit, das wie folgt dargestellt wird: 3 ccm der entsprechenden Kohlenwasserstofffraktion werden in einem engen Reagensglas mit 1½ ccm Eisessig und 4½ ccm Wasser versetzt; man gibt dann unter guter Kühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu, wodurch der Kohlenwasserstoff eine grünliche Farbe annimmt. Wenn die salpetrige Säure vollständig absorbiert ist, entsteht eine rötlichgelbe Färbung; man impft jetzt zweckmäßig mit einem Kriställchen reinen Nitrosits, um eventuell eintretenden Übersättigungserscheinungen vorzubeugen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle wäscht man mit Wasser und Petroläther und kristallisiert sie aus Alkohol um (Smp. 155°).

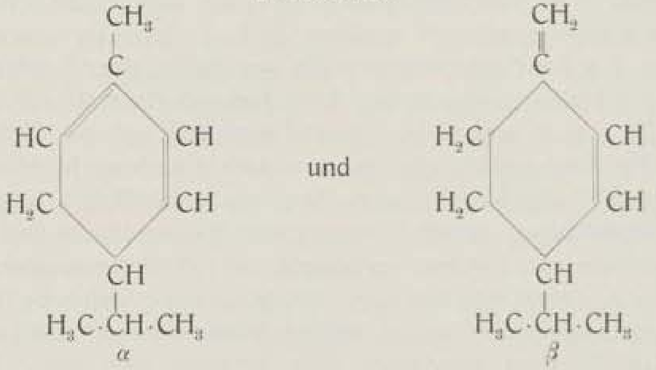
Ein exakter Nachweis für die Anwesenheit der einen oder der anderen Terpinenmodifikation kann nur durch die Oxydation mit Permanganat erbracht werden. Wallach[1]) verfährt folgendermaßen: 7 g des Kohlenwasserstoffs werden in einer Kupferblase mit 33 g Kaliumpermanganat, 14 g Kaliumhydroxyd, 400 g Eis und 400 ccm Wasser eine Stunde hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann wird nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationslaugen unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahiert und der nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibende Rückstand mit möglichst wenig heißem Wasser aufgenommen und der Kristallisation überlassen. Es scheidet sich ein Kristallbrei aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nach-

[1]) Liebigs Annalen **362** (1908), 297; vgl. auch Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

gewaschen wird. Die Kristalle werden auf Ton gestrichen und aus der 15- bis 20-fachen Menge 25-prozentigen Alkohols umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts, des oben genannten Erythrits, liegt bei 235 bis 236°, bei schnellerem Erhitzen bei 237 bis 238°. Es ist in Äther, Ligroin, Essigester und Chloroform wenig löslich, auch schwer löslich in kaltem Alkohol und in Wasser, leichter in den heißen Lösungsmitteln. Die vom Erythrit abgesaugte Oxydationslauge wird zuerst mit Essigester ausgeschüttelt, dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, einmal mit Äther durchgeschüttelt und schließlich erschöpfend mit Essigester extrahiert. In den Essigester geht eine Säure, welche nach geeigneter Konzentration der Lösung auskristallisiert und dann noch einmal aus der etwa 6-fachen Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Säure, α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, schmilzt bei 189° unter Wasserabgabe.

Sehr leicht, und zwar schon in der Kälte, wird Terpinen von Chromsäuregemisch (nach Beckmanns Vorschrift bereitet) angegriffen und völlig zerstört[1]); dieses Verhalten läßt sich verwerten, wenn es sich darum handelt, Terpinen aus Gemischen mit Pinen, Camphen, Limonen, Terpinolen, Cineol und Pinol zu entfernen, da diese Verbindungen gegen das Oxydationsmittel in der Kälte ziemlich beständig sind.

Phellandren.



Phellandren gehört zu den ziemlich verbreiteten Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$; es kommt in der Natur in verschiedenen

[1]) Berl. Berichte 27 (1894), 815.

Modifikationen vor und zwar versteht man nach Wallach[1]) ganz allgemein „unter Phellandren einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der in Berührung mit N_2O_3 in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur unter 0°, also unter Bedingungen, unter denen Umlagerungen nach Möglichkeit ausgeschlossen sind, sofort ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet."

Von den in der Natur vorkommenden Phellandrenmodifikationen sind scharf zu unterscheiden das im Gingergrasöl, Schinusöl, Bitterfenchelöl, spanischen Dillkrautöl, Ceylon- und Seychellen-Zimtöl und Elemiöl vorkommende d-α-Phellandren, sowie das im australischen Eucalyptusöl und Sternanisöl aufgefundene l-α-Phellandren von β-Phellandren.

β-Phellandren ist im Wasserfenchelöl (d-), Citronenöl, Schinusöl, Sternanisöl, im Öl von *Eucalyptus amygdalina* und wahrscheinlich auch im Corianderöl und Cuminöl enthalten.

Aus den sonstigen, über das Vorkommen von Phellandren in ätherischen Ölen gemachten Angaben ist meist nicht ersichtlich, um welches Phellandren es sich handelt. Am häufigsten dürfte jedoch das α-Phellandren vorkommen und zwar scheint es, als ob es meist von kleinen Mengen β-Phellandren begleitet ist, so daß hier ähnliche Verhältnisse herrschen wie beim Vorkommen von α- und β-Pinen. Außer in den genannten Ölen ist Phellandren in folgenden aufgefunden worden:

Als d-Phellandren im sibirischen Fichtennadelöl, Öl aus dem Holz von *Caesalpinia Sappan* und Angelicawurzelöl.

Als l-Phellandren im Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, Pimentöl, Baybeerenöl von den Bermuda-Inseln und im Öl der Samen von *Monodora grandiflora*.

Ohne Angabe der Drehungsrichtung: im Öl von *Juniperus phoenicea, Andropogon laniger,* Curcumaöl, Ingweröl, Pfefferöl, Magnoliaöl, Öl von *Monodora Myristica,* Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Zimtwurzelöl, Campheröl, Sassafrasblätteröl, Geraniumöl, Weihrauchöl, Öl von *Eucalyptus acmenoides, angophoroides, capitellata, coriacea, crebra, Dawsoni, Delegatiensis, dives, fastigiata, Fletcheri, fraxinoides, haemastoma, loxophleba, Luehmanniana, macrorrhyncha, melanophloia,*

[1]) Liebigs Annalen 336 (1904), 10.

meliodora, microtheca, nigra, obliqua, oreades, ovalifolia, o. var. *lanceolata, pulverulenta, radiata, Risdoni, robusta, rostrata, siderophloia, sideroxylon* var. *pallens, Sieberiana, stellulata, viminalis, virgata, vitrea,* im deutschen und englischen Dillöl, Ajowankrautöl, Pfefferminzöl, Wermutöl, Goldrutenöl und Hundefenchelöl.

Die Phellandrene gehören zu den unbeständigsten Terpenen, daher dürfen phellandrenhaltige Öle, wenn es sich um Gewinnung und Nachweis dieser Kohlenwasserstoffe handelt, nie wiederholt bei Atmosphärendruck destilliert werden, sondern sind am besten im Vakuum zu fraktionieren.

Synthetisch wurde α-Phellandren von Harries und Johnson[1]), sowie von Wallach[2]) erhalten, doch liegen auch hier keine unzweifelhaft reinen Substanzen vor. Die einzigen kristallisierten Derivate, die Nitrosite, sind zur Regenerierung der Phellandrene nicht geeignet, sie zersetzen sich wohl beim Behandeln mit Alkali[3]), aber es bildet sich dabei kein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Man muß sich also mit der Erlangung möglichst phellandrenreicher Fraktionen begnügen und zwar nimmt man die gegen 170 bis 178° siedenden Anteile; auf solche beziehen sich auch die für Phellandren angegebenen Eigenschaften.

Von den für die Phellandrene beobachteten Konstanten seien folgende erwähnt:

l-α-Phellandren aus Öl von *Eucalyptus amygdalina*[4]).

Sdp. 173 bis 175° (754 mm), 50 bis 52° (5 mm), d_{15° 0,848, α_D —84°10′, n_{D20° 1,47694.

d-α-Phellandren aus Gingergrasöl[5]): Sdp. 44 bis 45° (4 mm), 175 bis 176° (754 mm), d_{15° 0,8565, α_D + 40°40′.

d-α-Phellandren aus Elemiöl[6]): Sdp. 61° (11 mm), d_{19° 0,844, n_{D19° 1,4732.

---

[1]) Berl. Berichte **38** (1905), 1832.
[2]) Liebigs Annalen **359** (1908), 283.
[3]) Wallach, Liebigs Annalen **287** (1895), 374; **336** (1904), 30.
[4]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 52.
[6]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 12.

β-Phellandren aus Wasserfenchelöl: Sdp. 57° (11 mm), d_{20° 0,8520, n_{D20° 1,4788[1]) und d_{18° 0,848, $[\alpha]_D + 14^\circ 45'$, n_{D18° 1,4759[2]).

Die optische Drehung ist sehr veränderlich, sie wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes herabgesetzt[3]).

Wie schon erwähnt, ist Phellandren wenig beständig, schon beim Erwärmen auf seine Siedetemperatur polymerisiert es sich; leichter noch wird es durch Einwirkung von Säuren in inaktive Isomere umgewandelt, so durch Halogenwasserstoff in Dipenten, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen. Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen entstehen nur flüssige Verbindungen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus α-Phellandren die ölige α-Oxy-β-isopropylglutarsäure, die durch weitere Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Isopropylbernsteinsäure übergeht. Die aus β-Phellandren entstehenden entsprechenden Oxydationsprodukte sind α-Oxy-β-isopropyladipinsäure bezw. α-Isopropylglutarsäure[4]). Wallach[5]) erhielt durch Oxydation von β-Phellandren mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung neben Δ^2 Isopropylcyclohexenon, α-Isopropylglutarsäure, Isobuttersäure und ein öliges Glykol, das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Tetrahydrocuminaldehyd und etwas Bihydrocuminalkohol lieferte. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht aus β-Phellandren Δ^2 Isopropylcyclohexenon[6]).

Das einzige feste Derivat der Phellandrene ist das durch Addition von salpetriger Säure entstehende Phellandrennitrit, das daher stets zur Identifizierung benutzt wird. Beide Phellandrene bilden je zwei Nitrite, die sich, wie Schreiner[7]) zuerst nachwies, durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Um sich schnell zu vergewissern, ob in einem Öle Phellandren enthalten ist, wird eine Mischung aus 5 ccm des Öles und 10 ccm Petroläther mit

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 43.

[2]) Ibidem **340** (1905), 2.

[3]) Bacon, Philippine Journ. of Sc. 4 (1909), A. 101.

[4]) Semmler, Berl. Berichte **36** (1903), 1749.

[5]) Liebigs Annalen **340** (1905), 12.

[6]) Ibidem **343** (1905), 29.

[7]) Pharmaceutical Archives 4 (1901), 90.

einer Auflösung von 5 g Natriumnitrit in 8 g Wasser unterschichtet, und die zur Entwicklung der salpetrigen Säure nötige Menge (5 ccm) Eisessig unter Umschütteln allmählich zugesetzt; der entstehende voluminöse Kristallbrei wird mit Hilfe einer Luftpumpe abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt[1]). Die löslichsten Anteile des Nitrits, das sich aus zwei verschiedenen Formen zusammensetzt, gehen hierbei aber verloren. Besonders wenn es sich darum handelt nachzuweisen, welches Phellandren vorliegt, führt man die Reinigung besser unter Anwendung von Aceton aus[2]). Durch fraktioniertes Fällen mit Wasser läßt sich das Nitrit des α-Phellandrens in Anteile vom Smp. 112 bis 113° resp. 113 bis 114° und 105°, das des β-Phellandrens in solche vom Smp. 102° und 97 bis 98° zerlegen, denen allen ein verschiedenes Drehungsvermögen zukommt, die aber zum Teil sowohl in den rechts- als linksdrehenden Formen dargestellt sind.

Die Phellandrennitrite lassen sich im Gegensatze zum Terpinennitrosit mit Basen nicht zu Nitrolaminen umsetzen. Bei der Behandlung des α-Phellandrennitrits mit Natriumalkoholat entsteht Nitro-α-phellandren, das sich durch Reduktion mit Hilfe von Zink und Eisessig zu Carvotanaceton und Dihydrocarvylamin reduzieren läßt; bei energischer Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin[3]). Bei der Umsetzung von β-Phellandrennitrit mit Natriumalkoholat entsteht Nitro-β-phellandren; dieses liefert bei der Reduktion Dihydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons 200 bis 202°), Tetrahydrocuminylamin und Cuminylamin.

Geeignet für den Nachweis des β-Phellandrens ist noch die Oxydation mit Hilfe von 1-proz. Kaliumpermanganat, wobei ein sirupöses Glykol (Sdp. 150° bei 10 mm)[4]) entsteht, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Dihydrocuminalkohol und Tetrahydrocuminaldehyd (Sdp. 220 bis 230°; $d_{20°}$ 0,93; $n_{D20°}$ 1,4903; Smp. des Semicarbazons 204 bis 205°) liefert. Nebenbei entstehen Isopropyl-1-cyclohexen-2-on-4, α-Isopropylglutarsäure und Isobuttersäure.

---

[1]) Wallach und Gildemeister, Liebigs Annalen **246** (1888), 282.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 13.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 30, 44.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen **340** (1905), 12.

Sesquiterpene.

Neben den Terpenen $C_{10}H_{16}$ finden sich in den höher — und zwar zwischen 250 und 280° — siedenden Fraktionen vieler ätherischen Öle andere, der Formel $C_{15}H_{24}$ entsprechende, Sesquiterpene genannte Kohlenwasserstoffe, von denen zwar eine große Anzahl isoliert, aber nur sehr wenige genauer untersucht sind.

Einige Öle bestehen fast ausschließlich aus Sesquiterpenen, meistens spielen sie aber in den Ölen nur eine nebensächliche Rolle; sie werden so oft angetroffen, daß sie zu den am häufigsten vorkommenden Bestandteilen der ätherischen Öle gezählt werden müssen.

Auch künstlich sind Sesquiterpenkohlenwasserstoffe aus den sie in den ätherischen Ölen vielfach begleitenden sauerstoffhaltigen alkoholartigen Verbindungen $C_{15}H_{26}O$ dargestellt worden, welche zu ihnen in demselben Verhältnis zu stehen scheinen wie z. B. Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, zum Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, obwohl durch Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäuremischung bisher nur in einem Falle die Anlagerung eines Wassermoleküls an einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ bewirkt werden konnte. Ob die aus diesen „Sesquiterpenalkoholen" durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ identisch mit den natürlichen Sesquiterpenen sind, ist noch unentschieden.

Die Siedetemperatur der Sesquiterpene liegt im allgemeinen zwischen 250 und 280°, ihre Dichte zwischen 0,86 und 0,93, in der Regel über 0,90; sie sind meist schwach gefärbt und dickflüssiger als die Terpene, sind von schwachem Geruch, verharzen z. T. ebenso leicht wie die Terpene und lösen sich schwer in Alkohol. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren sie Halogene, Halogenwasserstoff, NOCl, N_2O_3 und N_2O_4, vereinzelt damit kristallisierte Verbindungen bildend, die zur Identifizierung benutzt werden können. Dagegen sind die Oxydationsprodukte der Sesquiterpene so gut wie nicht untersucht.

Über ihre Konstitution ist Näheres noch nicht bekannt, so daß wir zur Einteilung der Sesquiterpene hauptsächlich auf ihre physikalischen Eigenschaften angewiesen sind. Erschwert wird

eine genauere Kenntnis der Sesquiterpene auch dadurch, daß die fast allein mögliche Art ihrer Isolierung, nämlich die durch fraktionierte Destillation, die Gewinnung von einheitlichen Verbindungen ausschließt. Man teilt sie auf Grund ihrer Molekularrefraktion und ihres spezifischen Gewichtes ein in aliphatische, monocyclische, bicyclische und tricyclische Sesquiterpene[1]). In diesen einzelnen Gruppen bestehen, ebenso wie bei den Terpenen, Regelmäßigkeiten in Bezug auf den Siedepunkt und besonders auf die Dichte.

	berechnete Mol.-Refr.	Dichte (15°)
aliphatische Sesquiterpene	69,5	etwa 0,86,
monocyclische „	67,76	„ 0,875 bis 0,89,
bicyclische „	66,15	„ 0,90 „ 0,92,
tricyclische „	64,45	„ 0,93 „ 0,94.

Da sich nur wenige Sesquiterpene in reinem Zustande darstellen lassen, so ist es oft schwer die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe zu erkennen. Die Isomerieverhältnisse sind hier verwickelter als bei den Terpenen; dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die bis jetzt bekannten 60 bis 70 Sesquiterpene alle verschieden sind, und es werden wohl viele, die man jetzt noch einzeln aufführen muß, als identisch erkannt werden, sobald es gelingt auch in dieses Gebiet die Klarheit zu bringen, welche die Terpene zu einem der am besten untersuchten Teile der organischen Chemie gemacht hat.

In der folgenden Zusammenstellung der Sesquiterpene werden wir nur diejenigen Vertreter eingehender besprechen, von denen eine nähere Charakterisierung möglich ist.

Aliphatische Sesquiterpene.

In diese Gruppe gehört wahrscheinlich das von Schimmel & Co.[2]) aus Ceylon-Citronellöl gewonnene „leichte Sesquiterpen" von folgenden Eigenschaften:

Sdp. bei Atmosphärendruck 270 bis 280° unter starker Zersetzung, 137° (15 mm), $d_{15°}$ 0,8643, $\alpha_{D15°} + 1°28'$, $n_{D15°}$ 1,51849.

[1]) Theoretisch möglich sind auch tetracyclische Sesquiterpene; da diese aber noch nicht aufgefunden sind, so genüge dieser Hinweis.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

Das Sesquiterpen, von dem Derivate nicht bekannt sind, ist sehr unbeständig; es verharzt beim Stehen an der Luft schon nach einem Tage zu einer sirupdicken Flüssigkeit.

Monocyclische Sesquiterpene.

Bisabolen.

Das Bisabolen ist zuerst von Tucholka[1]) im Bisabol-Myrrhenöl aufgefunden worden. Sein Name wurde dann auf andere, mit ihm identische Sesquiterpene, die früher unter verschiedenen Bezeichnungen beschrieben worden waren, übertragen.

Es kommt vor, außer im Bisabol-Myrrhenöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Öl von *Piper Volkensii*, im Campheröl, Limettöl, Citronenöl, Bergamottöl und Opopanaxöl.

Für den aus Citronenöl herausfraktionierten Kohlenwasserstoff fanden Gildemeister und Müller[2]):

Sdp. 110 bis 112° (4 mm), $d_{15°}$ 0,8813, $\alpha_D - 41°31'$, $n_{D20°}$ 1,49015, und für das inaktive Sesquiterpen, das aus dem Trichlorhydrat durch Abspaltung von HCl mittels Natriumacetat und Eisessig erhalten worden war:

Sdp. 261 bis 262° (751 mm), $\alpha_D \pm 0°$, $d_{15°}$ 0,8759, $n_{D20°}$ 1,4901.

Bisabolen bildet mit Salzsäure ein bei 79 bis 80° schmelzendes Trichlorhydrat, $C_{15}H_{24}3HCl$, das nach Tucholka optisch aktiv ($[\alpha]_D$ (+ oder — ?) 35°17′ in Chloroformlösung), nach Gildemeister und Müller inaktiv ist. Aus dem Bisabolen konnte weder ein festes Nitrosochlorid, noch ein Nitrosit oder Nitrosat erhalten werden. Es addiert 6 Atome Brom. Ob das von Schmidt und Weilinger[3]) aus dem Öl von *Piper Volkensii* erhaltene Hexabromid vom Smp. 154° ein Derivat des Bisabolens ist, muß noch festgestellt werden.

Zur Charakterisierung des Bisabolens ist das Trichlorhydrat, das man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Sesquiterpens erhält, gut geeignet. Es

---

[1]) Arch. der Pharm. **235** (1897), 292.

[2]) Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 50.

[3]) Berl. Berichte **39** (1906), 652.

scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden können.

Zingiberen.

Dieses zuerst von Tresh[1]) im Ingweröl aufgefundene Sesquiterpen ist später von v. Soden und Rojahn[2]) sowie von Schreiner und Kremers[3]) untersucht worden. Die zuletzt genannten Autoren ermittelten für Zingiberen folgende Eigenschaften:

Sdp. ca. 270° (unter Zersetzung), 160 bis 161° (32 mm), $d_{20°}$ 0,8731, $[\alpha]_D$ —73,38°, n_D 1,49399.

Das Nitrosochlorid schmilzt bei 96 bis 97°, das Nitrosit bei 97 bis 98°, das Nitrosat bei 86 bis 88° und das Dihydrochlorid bei 168 bis 169°. Zur Charakterisierung eignet sich besonders das Hydrochlorid, das man durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes erhält. Nach 2-tägigem Stehen scheidet es sich in feinen Nadeln aus der Lösung aus. Auch das Nitrosat ist zur Kennzeichnung gut verwendbar, da es nach den Angaben von Schreiner und Kremers in fast theoretischer Ausbeute entsteht.

Bicyclische Sesquiterpene.

Cadinen.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe und der Sesquiterpene überhaupt, ist das sehr verbreitete Cadinen, das in beiden optischen Modifikationen vorkommt.

d-Cadinen ist bisher gefunden worden im Atlascedernöl und wahrscheinlich im westindischen Sandelholzöl,

l-Cadinen im Kadeöl, nach dem es benannt ist, Cypressenöl, Cubebenöl, Paracotorindenöl, Angosturarindenöl und Cedrelaholzöl.

In den meisten Mitteilungen über das Vorkommen des Cadinens ist die Drehung nicht angegeben, so beim deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Rottannennadelöl, Wacholderbeeröl, Sadebaumöl, Cedernblätteröl, Cedern-

---

[1]) Pharmaceutical Journal III. 12 (1882), 243.

[2]) Pharm. Ztg. 45 (1900), 414.

[3]) Pharmaceutical Archives 4 (1901), 63; Chem. Zentralbl. 1901, II. 1226.

holzöl, Lemongrasöl, Pfefferöl, Betelöl, Ylang-Ylangöl, Campheröl, Öl von *Amorpha fruticosa*, Weihrauchöl, afrikanischen Copaivabalsamöl (siehe unten!), Asa foetida-Öl, Galbanumöl, amerikanischen Pfefferminzöl, Patchouliöl, Wermutöl und Goldrutenöl.

Cadinen kann in verhältnismäßig reinem Zustande dargestellt werden, da es ein festes, gut kristallisierendes Dichlorhydrat liefert, das, ebenso wie dies bei den Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe möglich ist, durch Erhitzen mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt werden kann[1]). Für den auf diese Weise gereinigten Kohlenwasserstoff fand Wallach:

Sdp. 272° (unkorr.)[2]), 274 bis 275°, $d_{20°}$ 0,918, $[\alpha]_D - 98{,}56°$, n_D 1,50647[3]).

Schimmel & Co. fanden: Sdp. 271 bis 273°, $d_{15°}$ 0,9215, $[\alpha]_D$ $-105°\,30'$.

Das optische Drehungsvermögen ist recht schwankend. Bei verschiedenen in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen, die man als aktive Formen des Cadinens angesprochen hat, ist es noch nicht klargestellt, ob sie mit Cadinen wirklich identisch sind, oder ob sie erst bei der Einwirkung von Salzsäure in Cadinenderivate übergegangen sind, wie z. B. bei dem westindischen Sandelholzöl und dem afrikanischen Copaivabalsamöl. Bemerkenswert ist es auf jeden Fall, daß aus diesen rechtsdrehenden Ölen Derivate des l-Cadinens erhalten wurden, während rechtsdrehender Kohlenwasserstoff aus Atlascedernöl Derivate des d-Cadinens lieferte.

An der Luft verharzt Cadinen sehr schnell unter Bildung eines hellen Polymerisationsproduktes. Bei langandauerndem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Cadinen verändert, während bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffen eine wesentliche Beeinflussung nicht stattfindet, da die optische Aktivität erhalten bleibt. Auch längeres Erhitzen auf 200° wirkt verändernd auf Cadinen ein: es bildet sich dabei ein isomerer

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **238** (1887), 84.

[2]) Liebigs Annalen **271** (1892), 303.

[3]) Ibidem **252** (1889), 150; **271** (1892), 297.

Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 145 bis 148° (20 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,9061, $[\alpha]_D$ —2,80°, n_{D20° 1,5041[1]).

Mit Nitrosylchlorid und mit Stickstofftetroxyd gibt Cadinen kristallisierte Additionsprodukte. Das in nur geringer Menge entstehende Nitrosochlorid schmilzt bei 93 bis 94°, das Nitrosat, das in besserer Ausbeute erhalten wird, bei 105 bis 110°.

Besonders charakteristisch sind die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff entstehenden kristallisierten Additionsprodukte, von denen namentlich das Dichlor- und Dibromhydrat zur Identifizierung benutzt werden.

Zur Darstellung des Dichlorhydrats werden die zu untersuchenden, zwischen 260 und 280° siedenden Fraktionen mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; nach längerem Stehen wird der Äther durch Destillation teilweise entfernt, und nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich im Rückstande Kristalle des Dichlorhydrats aus, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Alkohol von öligen Beimengungen befreit und aus Essigäther, in welchem sie in der Wärme leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 117 bis 118°; sie ist optisch aktiv, $[\alpha]_D$ —37°27′ in einer 5-prozentigen Chloroformlösung.

Auch unter Benutzung von Eisessig, der mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt ist, läßt sich das Dichlorhydrat bereiten; diese Methode der Darstellung — Versetzen einer Eisessiglösung des Sesquiterpens mit einer Eisessiglösung des betreffenden Halogenwasserstoffes — empfiehlt sich zur Gewinnung des Dibromhydrats (Smp. 124 bis 125°) und Dijodhydrats (Smp. 105 bis 106°).

Caryophyllen.

Ein zweiter gut gekennzeichneter Kohlenwasserstoff, der ebenfalls zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu zählen ist, ist das Caryophyllen, das freilich nicht so häufig vorkommt wie das Cadinen; es ist bis jetzt in größerer Menge im Nelken- und

[1]) Lepeschkin, Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 698. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1354.

Nelkenstielöl, sowie in Copaivabalsamölen nachgewiesen worden; außerdem hat man es aufgefunden im Pfefferöl, Betelöl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtöl (?), Zimtwurzelöl, Weißzimtöl, Pimentöl und Lavendelöl.

In reinem Zustande hat sich Caryophyllen bisher nicht darstellen lassen, die Angaben über seine physikalischen Eigenschaften beziehen sich daher auf nicht ganz reine Destillate aus Nelken- oder Nelkenstielöl. Das nur durch Destillation aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen enthält meist etwas Aceteugenol[1]), von dem es durch Verseifen mit alkoholischem Kali befreit werden kann. Im Sesquiterpen aus Nelkenstielöl findet sich dagegen diese Verunreinigung nicht.

Für aus Nelkenöl dargestelltes Caryophyllen fanden:

Wallach[2]): Sdp. 258 bis 260°, $d_{15°}$ 0,9085, n_D 1,50094.

Erdmann[3]): Sdp. 119 bis 120° (9 mm), 123 bis 124° (13 mm), 258 bis 259° (752 mm), $d_{24°}$ 0,9038.

Kremers[4]): $d_{20°}$ 0,9032, $[\alpha]_{D20°}$ —8,74°, $n_{D20°}$ 1,50019.

Walbaum und Hüthig[5]) bestimmten für Caryophyllen aus Ceylon-Zimtöl:

Sdp. 260 bis 261°, $d_{15°}$ 0,9047, α_D —7°20′.

Neuere Untersuchungen von Deußen und seinen Mitarbeitern[6]) machen es wahrscheinlich, daß die mit dem Namen Caryophyllen bezeichneten Fraktionen des Nelkenstielöls mindestens aus zwei Isomeren bestehen, nämlich aus einem optisch inaktiven α-Caryophyllen und einem aktiven β-Caryophyllen, die beide durch Derivate gekennzeichnet worden sind.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Caryophyllen enthaltende Fraktion des Nelkenöls entsteht nach Schreiner und Kremers[7]) ein in Nadeln kristallisierendes Dichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°. Schimmel & Co. erhielten aus dem rohen Caryophyllen des Nelkenstielöls ein aktives Chlorid von gleichem

[1]) E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

[2]) Liebigs Annalen 271 (1892), 298.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

[4]) Pharmaceutical Archives 1 (1898), 211.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 54.

[6]) Liebigs Annalen 356 (1907), 1; 359 (1908), 245; 369 (1909), 41.

[7]) Pharmaceutical Archives 2 (1899), 296; Proceed. Americ. Pharm. Ass. 47 (1899), 158.

Schmelzpunkt, dagegen vermochten andere Forscher aus Caryophyllenfraktionen verschiedener Öle nur teils flüssige Chloride, teils solche von anderem Schmelzpunkt zu isolieren.

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Caryophyllen aus Nelkenstielöl entsteht ein Nitrosochlorid, das bei ungefähr 160° schmilzt, aber durch fraktionierte Kristallisation in inaktives α-Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 177°) und aktives β-Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 159°) zerlegt werden kann. Diesen beiden Formen entspricht ein von 126 bis 128° schmelzendes α-Nitrolbenzylamin und ein β-Nitrolbenzylamin vom Smp. 172 bis 173°, die sich natürlich auch beide bilden, wenn man von dem Nitrosochloridgemisch ausgeht. Von den aus den Nitrosochloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Nitrosocaryophyllenen schmilzt die α-Form bei 116°, die β-Form bei 120 bis 121°.

Mit Salpetrigsäureanhydrid ist aus Caryophyllen ein in blauen Nadeln kristallisierendes, optisch aktives Nitrosit (Smp. 115°) erhalten worden, das sich bei der Einwirkung von Lösungsmitteln leicht in andere Verbindungen umlagert. Ferner ist auch ein aktives Caryophyllennitrosat bekannt, das aus Caryophyllen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure oder auch durch Oxydation des blauen Nitrosits mit Chromsäure dargestellt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei 130,5°. Aus Caryophyllen erhaltene Nitrosate mit anderen Schmelzpunkten leiten sich vermutlich von der α-Form ab.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht nach Deußen[1]) und nach Haarmann[2]), neben einem Glykol $C_{14}H_{22}O_4$ vom Smp. 120°, eine Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, deren Semicarbazon bei 186° schmilzt, eine einbasische, bei 179,5 bis 180,5° schmelzende Säure $C_8H_8O_4$ und ein neutraler Körper $C_{10}H_{18}O_3$ vom Smp. 145 bis 146°. Die bei der Oxydation entstehenden flüssigen Säuren gehen bei weiterer Oxydation in Dimethylbernsteinsäure über.

Bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure erhält man ein Hydrat $C_{15}H_{26}O$ (Caryophyllenalkohol) vom Smp. 94 bis 96°. Dieser Alkohol, dessen Phenylurethan bei 136 bis 137° schmilzt, ist optisch inaktiv.

[1]) Liebigs Annalen **359** (1908), 258; **369** (1909), 52; Berl. Berichte **42** (1909), 376, 680.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 1062.

Bemerkenswert ist, daß man durch Wasserabspaltung aus dem Caryophyllenalkohol nicht wieder zum Caryophyllen, sondern zu einem ihm isomeren, tricyclischen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, dem Cloven gelangt, das sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Caryophyllen unterscheidet, aber noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist.

Bei dem Nachweis des Caryophyllens hat man zu berücksichtigen, daß das Nitrosochlorid sich von einem anderen Kohlenwasserstoff ableiten soll als das Nitrosit und Nitrosat[1]. Es ist daher zweckmäßig, das Nitrosochlorid sowie das Nitrosit oder Nitrosat darzustellen.

Zur Darstellung des Nitrosochlorids gibt man zu einer gut gekühlten Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Essigäther, 5 ccm Alkohol und 5 ccm Äthylnitrit 5 ccm alkoholische Salzsäure. Am Sonnenlicht scheidet sich dann bald das Nitrosochlorid aus.

Zur Bereitung des Nitrosits gibt man zu einer Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 12 ccm Petroläther und 5 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung vorsichtig 5 ccm Eisessig, worauf in der Kälte das Nitrosit auskristallisiert.

Um das Nitrosat zu gewinnen, fügt man zu einem gut gekühlten Gemisch von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Äthylnitrit vorsichtig eine Lösung von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in 5 ccm Eisessig. Nach beendeter Reaktion fügt man Alkohol hinzu, und nach 2 Stunden scheidet sich das Nitrosat aus.

Sehr bequem ist die Darstellung des Caryophyllenalkohols[2]; man löst hierzu 25 g Kohlenwasserstoff in einer Mischung von 1000 g Eisessig, 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser und erwärmt das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade. Die leicht flüchtigen Produkte entfernt man durch Wasserdampf und erhält dann durch Destillation den reinen Alkohol.

Selinen.

Ciamician und Silber[3] hatten bei ihrer Untersuchung der höchstsiedenden Anteile des Selleriesamenöls auch ein Sesqui-

[1]) Deußen, Liebigs Annalen **356** (1907), 1; **359** (1908), 245.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **271** (1892), 288.

[3]) Berl. Berichte **30** (1897), 492, 501.

terpen gefunden, das sie jedoch nicht näher charakterisierten. Als später im Laboratorium von Schimmel & Co. dieser Körper untersucht wurde, stellte es sich heraus, daß das Sesquiterpen, das den Namen Selinen erhielt, mit keinem der bekannten identisch ist.

Selinen ist zu etwa 20% im Selleriesamenöl enthalten und kann aus den von 265 bis 273° siedenden Anteilen gewonnen werden; nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium hatte der Kohlenwasserstoff folgende Eigenschaften:

Sdp. 120 bis 121° (6 mm), $d_{17.5°}$ 0,9197, $\alpha_D + 35°11'$, $n_{D21°}$ 1,49863.

Bei dem aus dem Dichlorhydrat regenerierten Selinen wurde gefunden:

Sdp. 268 bis 272°, $d_{15°}$ 0,9232, $d_{20°}$ 0,9196, $\alpha_D + 49°30'$, $n_{D20°}$ 1,50483, Mol.-Refr. 65,82, berechnet f. $C_{15}H_{24}$ $/\overline{}$ 66,15.

Das erwähnte Dichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Sesquiterpens. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die im reinen Zustande bei 72 bis 74° schmelzen; $[\alpha]_D + 18°$ (in 4,07-prozentiger Chloroformlösung). Das Selinendichlorhydrat ist von dem ähnlich schmelzenden Caryophyllendichlorhydrat verschieden; durch Abspaltung von Salzsäure wird das Selinen regeneriert, während aus Caryophyllendichlorhydrat bei derselben Reaktion ein neuer Kohlenwasserstoff entsteht.

Mit Nitrosylchlorid oder Stickoxyd sind keine festen Verbindungen erhalten worden.

Nach der Molekularrefraktion zu schließen gehört Selinen zu den bicyclischen Sesquiterpenen.

Humulen.

Dieses zuerst von Piccard aufgefundene und bis jetzt nur im Hopfen- und Pappelknospenöl nachgewiesene Sesquiterpen zeigt große Ähnlichkeit mit Caryophyllen. Auch bei dem Humulen ist es bisher nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff aus irgend einem Derivat zu regenerieren, so daß man die Konstanten nur an mehr oder weniger reinen Fraktionen hat feststellen können.

Chapman[1]), der sich mit der Charakterisierung dieses Sesquiterpens viel beschäftigt hat, gibt an:

Sdp. 263 bis 266° (760 mm), $d_{15°}$ 0,9001, α_D — 0,5°, n_D 1,5021.

Der aus dem Pappelknospenöl gewonnene Kohlenwasserstoff war schwach rechtsdrehend, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß Humulen selbst inaktiv, und die geringe Drehung durch Verunreinigungen bedingt ist.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht ein flüssiges Dihydrochlorid, Brom bildet ein öliges Tetrabromid. Bei der Hydratation entsteht kein Alkohol. Nitrosylchlorid wird unter Bildung eines bei 164 bis 165° bezw. 164 bis 170° schmelzenden Nitrosochlorids addiert. Das Nitrolbenzylamin schmilzt bei 136° bezw. 132 bis 133°, das Nitrolpiperidin bei 153°. Salpetrige Säure verbindet sich mit dem Sesquiterpen zu einem bei 120 bis 121° schmelzenden Nitrosit und einem bei 166 bis 168° schmelzenden Isonitrosit. Durch Behandlung mit Natriumäthylat entsteht aus beiden das Nitroso- oder Isonitrosohumulen vom Sdp. 185 bis 195° (13 mm). Bekannt ist noch das Nitrosat vom Smp. 162 bis 163°. Der Nachweis des Humulens kann durch die Darstellung des Nitrosochlorids in der üblichen Weise leicht erbracht werden.

Santalene.

Im ostindischen Sandelholzöl kommen neben den beiden Santalolen auch zwei, von Guerbet[2]) α- und β-Santalen benannte Sesquiterpene vor.

Die Eigenschaften das α-Santalens sind:

Sdp. 252 bis 252,5° (unkorr.), 253 bis 254° (korr.), $d_{0°}$ 0,9134, α_D — 13,98° (Guerbet);

Sdp. 118 bis 120° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8984, α_D — 15°, n_D 1,491 (Semmler)[3]).

[1]) Journ. chem. Soc. 67 (1895), 54.

[2]) Compt. rend. 130 (1900), 417, 1324; Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 217 u. 540.

[3]) Berl. Berichte 40 (1907), 3321.

Die des β-Santalens sind:

Sdp. 261 bis 262° (unkorr.), 263 bis 264° (korr.), $d_{0°}$ 0,9139, α_D — 28,55° (Guerbet);

Sdp. 125 bis 127° (9 mm), $d_{20°}$ 0,892, α_D — 35°, n_D 1,4932 (Semmler).

Nach Semmlers Ansicht ist α-Santalen ein tricyclisches, einfach ungesättigtes und β-Santalen ein bicyclisches, zweifach ungesättigtes Sesquiterpen.

α-Santalen verbindet sich mit Salzsäure zu einem flüssigen Chlorid; mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 122°, dessen Nitrolpiperidin bei 108 bis 109° schmilzt. Durch Oxydation mit Ozon erhielt Semmler das auch bei der Oxydation des α-Santalols entstehende bicyclische Eksantalal vom Sdp. 112 bis 116° (9 mm), $d_{20°}$ 1,00, α_D + ca. 4°, n_D 1,4872.

β-Santalen addiert zwei Mol. Salzsäure unter Bildung eines flüssigen Dihydrochlorids[1]). Das Nitrosochlorid existiert in zwei isomeren Formen, die bei 152° und 106° schmelzen und denen zwei Nitrolpiperidine vom Smp. 101° und 104 bis 105° entsprechen. Durch Oxydation mit Ozon entsteht ein bicyclischer Aldehyd.

Die beiden Santalene scheinen demnach in genetischem Zusammenhang mit den beiden Santalolen zu stehen. Der Nachweis der beiden Santalene kann durch die Nitrosochloride und die Oxydation mit Ozon geführt werden.

Isosantalene. Die durch Wasserabspaltung aus den Santalolen entstehenden Kohlenwasserstoffe sind von den Santalenen verschieden. Chapoteaut[2]) erhielt aus dem Rohsantalol zwei Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$ vom Sdp. 260° und $C_{15}H_{22}$ vom Sdp. 245°. Guerbet[3]) bezeichnete die Kohlenwasserstoffe aus den beiden Santalolen als Isosantalene und gibt an für:

α-Isosantalen Sdp. 255 bis 256°, α_D + 0,2°.

β-Isosantalen Sdp. 259 bis 260°, α_D + 6,1°.

Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe überhaupt zu den Sesquiterpenen gehören.

---

[1]) von Soden u. Müller, Pharm. Ztg. **44** (1899), 259.

[2]) Bull. Soc. chim. II. **37** (1882), 303.

[3]) Ibidem III. **23** (1900), 543.

Von den weniger gut bekannten Sesquiterpenen seien noch folgende angeführt:

Atractylen.

Dieses in ätherischen Ölen noch nicht aufgefundene Sesquiterpen erhielten Gadamer u. Amenomiya[1]) durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf den Sesquiterpenalkohol Atractylol.

Sdp. 125 bis 126° (10 mm); $d_{15°}$ 0,9154; $n_{D20°}$ 1,50893.

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Anilin aus dem aus Atractylol dargestellten flüssigen Dichlorhydrat entsteht ein vom Atractylen verschiedener Kohlenwasserstoff.

Caparrapen.

Caparrapen ist ein von Tapia[2]) aus dem Caparrapiol, einem im ätherischen Öl des Caparrapibalsams vorkommenden Sesquiterpenalkohol, durch Wasserabspaltung erhaltenes Sesquiterpen. Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch gelb färbt. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 240 bis 250°, $d_{16°}$ 0,9019, $[\alpha]_D$ —2,21°, n 1,4953.

Durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Sesquiterpens entsteht ein aktives Dichlorhydrat vom Smp. 83°.

Guajen.

Durch Abspaltung von Wasser mittels Chlorzink aus dem Guajol, einem von Schimmel & Co.[3]) aus Guajakholzöl isolierten Sesquiterpenalkohol, erhielten Wallach und Tuttle[4]) ein neues Sesquiterpen, das in seinen Eigenschaften mit keinem der bekannten übereinstimmte.

Sdp. 124 bis 128° (13 mm); $d_{20°}$ 0,910; n_D 1,50144.

A. Gandurin[5]) stellte das Sesquiterpen nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode aus Guajol dar und gibt dafür an:

---

[1]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 33.

[2]) Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 638.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1892**, 42; April **1893**, 33.

[4]) Liebigs Annalen **279** (1894), 396.

[5]) Berl. Berichte **41** (1908), 4363.

Sdp. 124° (11 mm), $d_{4°}^{0°}$ 0,9133, $d_{4°}^{25°}$ 0,8954, $[\alpha]_{D25°}$ —66,11°, $n_{D25°}$ 1,49468, Mol.-Refr. 66,46.

Gadamer und Amenomiya[1]) erhitzten Guajol mit Kaliumbisulfat und geben für das Guajen an:

Sdp. 123 bis 124° (9 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9085, $[\alpha]_D$ —40,35°, $n_{D20°}$ 1,50049, Mol.-Refr. 66,2.

Das Guajen scheint demnach zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu gehören. Kristallisierte Derivate sind nicht bekannt.

Sesquiterpen aus Kadeöl.

Im Kadeöl kommt neben Cadinen nach Tröger und Feldmann[2]) ein zweites, inaktives Sesquiterpen vom Sdp. 250 bis 260° vor. N. Lepeschkin[3]) erhielt bei der Behandlung des Kadeöls mit Salzsäure neben Cadinendichlorhydrat ein flüssiges Chlorid und gibt für das daraus erhaltene Sesquiterpen an:

Sdp. 262 bis 266° (760 mm), 135 bis 140° (20 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9204, $n_{D20°}$ 1,5159.

Kristallisierte Derivate sind nicht erhalten worden. Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° führte nach Lepeschkin zu einem vielleicht mit Humulen identischen Sesquiterpen (Sdp. 250 bis 258° $d_{4°}^{20°}$; 0,8946; $n_{D20°}$ 1,4972), welches aber nach Schindelmeiser[4]) ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und einem neuen, optisch inaktiven Sesquiterpen sein soll. Nach Ansicht von Schindelmeiser enthält das Sesquiterpen Lepeschkins noch Cadinen und ersterer gibt für das reine Sesquiterpen folgende Konstanten an:

Sdp. 263 bis 265°, $d_{20°}$ 0,908, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,5006.

Eine nähere Charakterisierung ist keinem dieser Forscher gelungen.

---

[1]) Arch. der Pharm. **241** (1903), 43.

[2]) Arch. der Pharm. **236** (1898), 692.

[3]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 126. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, I. 2040.

[4]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 181. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, II. 598.

Sesquiterpen des Minjak-Lagam-Balsamöls.

Das ätherische Öl des dem Gurjunbalsam nahe verwandten Minjak-Lagam-Balsams besteht nach Haußner[1]) fast ausschließlich aus Sesquiterpenen:

Sdp. 249 bis 251°, $d_{15°}$ 0,923, $\alpha_D - 9{,}9°$.

Das Sesquiterpen ist ein helles Öl, das an der Luft bald verharzt. Mit Salzsäure entsteht ein in großen Nadeln kristallisierendes Chlorid, $C_{15}H_{24} \cdot 3\,HCl$, vom Smp. 114°.

Die Entstehung eines Trichlorhydrats aus einem Sesquiterpen der Dichte 0,923 ist einigermaßen verwunderlich. Abgesehen hiervon deutet das ganze Verhalten des Sesquiterpens, sowie die Eigenschaften des Chlorids auf Cadinen hin.

Sesquiterpen im Öl aus der Rinde von Ocotea usambarensis.

Das in diesem Öle vorkommende Sesquiterpen hat nach Schmidt u. Weilinger[2]) folgende Eigenschaften:

Sdp. 136 bis 142° (12 mm), $d_{20°}$ 0,915, $\alpha_D + 7°46'$, n_D 1,505.

Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dichlorhydrat (Smp. 116 bis 117°), das mit Cadinendichlorhydrat nicht identisch ist.

Tricyclische Sesquiterpene.

Cedren.

Unter Cedren verstand man ursprünglich[3]) das durch Wasserabspaltung aus dem Cedrol erhaltene Sesquiterpen. Als man ein ähnliches Sesquiterpen im Cedernöl auffand, nannte man dieses auch Cedren. Über die Identität dieser Kohlenwasserstoffe liegen keine beweisenden Untersuchungen vor, und es ist daher angebracht sie getrennt zu behandeln.

Die Konstanten des natürlichen Cedrens sind[4]):

Sdp. 124 bis 126° (12 mm), $d_{15°}$ 0,9354, $\alpha_D - 55°$, n_D 1,50233.

Das natürliche Cedren ist von mehreren Forschern, in letzter

[1]) Arch. der Pharm. **221** (1883), 245.

[2]) Berl. Berichte **39** (1906), 752.

[3]) Walter, Liebigs Annalen **39** (1841), 247.

[4]) Die Konstanten des künstlichen Cedrens sind in der Tabelle der künstlich dargestellten Sesquiterpene auf S. 363 angegeben.

Zeit besonders von Semmler und Hoffmann[1]), näher untersucht worden. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das Cedron, $C_{15}H_{24}O$, vom Sdp. 148 bis 151° (11 mm), das durch Reduktion in einen Alkohol Isocedrol übergeht (Sdp. 148 bis 151° bei 9 mm). Durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhält man ein Glykol, $C_{15}H_{26}O_2$, vom Smp. 160°, ein Diketon oder einen Ketoaldehyd, $C_{15}H_{24}O_2$, dessen Semicarbazon bei 234° schmilzt, und eine Cedrenketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$ (Semicarbazon, Smp. 245°; Oxim, Smp. 180 bis 190°).

Bei der Oxydation mit Ozon wurden im wesentlichen die gleichen Produkte erhalten. Zum Nachweis des natürlichen Cedrens oxydiert man es mit Permanganat.

Cloven.

Durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink oder Phosphorpentoxyd erhielt Wallach[2]) aus dem aus Caryophyllen durch Hydratisierung dargestellten Alkohol das in ätherischen Ölen bisher noch nicht aufgefundene Cloven.

Sdp. 261 bis 263°; $d_{18°}$ 0,930; $n_{D18°}$ 1,50066; Mol.-Refr. 64,77.

Durch Hydratisierung geht Cloven nicht wieder in Caryophyllenhydrat über. Um es nachzuweisen, ist man daher auf den Vergleich der physikalischen Konstanten angewiesen. Genvresse[3]) erhielt durch Einwirkung von Paraformaldehyd auf Cloven einen Alkohol $C_{15}H_{23}CH_2OH$ vom Sdp. 170° (12 mm); $d_{0°}$ 1,001; α_D —7°40′ (in einer 6,03-proz. Chloroformlösung); n_D 1,508, der zur Charakterisierung auch nicht geeignet sein dürfte.

Heerabolen.

Ein wahrscheinlich tricyclisches Sesquiterpen ist von O. v. Friedrichs[4]) im Heerabolmyrrhenöl aufgefunden und von ihm Heerabolen genannt worden.

Sdp. 130 bis 136° (16 mm); $d_{20°}$ 0,943; α_D —14°12′; $n_{D20°}$ 1,5125; Mol.-Refr. 64,98.

Ein gut charakterisiertes Bromid konnte ebensowenig wie ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat erhalten werden, mit

[1]) Berl. Berichte **40** (1907), 3521.
[2]) Liebigs Annalen **271** (1892), 292.
[3]) Compt. rend. **138** (1904), 1228.
[4]) Arch. der Pharm. **245** (1907), 208.

Salzsäure entstand dagegen ein bei 98 bis 99° schmelzendes Dihydrochlorid. Es muß also hier bei der Einwirkung der Salzsäure ebenso wie bei dem Sesquiterpen des Galgantöls eine Ringsprengung stattgefunden haben.

Heveen.

Dieses Sesquiterpen entsteht neben Isopren und Dipenten bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha[1]). So liefern 5 Kilo Parakautschuk[2]) ungefähr 250 gr. Isopren, 2000 gr. Dipenten und 600 gr. Heveen[3]). In geringer Menge bilden sich dabei noch Polyterpene. Bouchardat gibt den Siedepunkt zu 255 bis 265° an. Mit Salzsäure soll ein leicht zersetzliches Monochlorid $C_{15}H_{24}HCl$ entstehen.

In den nachfolgenden Tabellen sind noch diejenigen in ätherischen Ölen aufgefundenen Sesquiterpene angeführt, von denen physikalische Konstanten bekannt sind und die nicht mit bekannten, gut charakterisierten Sesquiterpenen identisch zu sein scheinen.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Ageratumöl[4])	260°	—	—	—	
Angelicawurzelöl[5])	240 bis 270°	—	—	—	
Angosturarindenöl[6]) (Galipen)	255 bis 260°	0,912 (19°)	±0	1,50513	Mit Salzsäure entstehen leicht zersetzliche flüssige Produkte.
Öl der Blätter von *Amorpha fruticosa*[7])	250 bis 260°	0,916 (15°)	—	1,50652	Außerdem wurde Cadinen nachgewiesen.

[1]) Williams, Jahresber. d. Chem. 1860, 495; vgl. auch Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. 3. Aufl. Bd. 3, S. 538.

[2]) G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 24 (1875), 108. Vgl. A. Bouchardat, Liebigs Annalen 27 (1838), 30; Himly, ibidem 27 (1838), 40.

[3]) Der Name Heveen wurde dem Kohlenwasserstoff von Bouchardat nach der Kautschuk liefernden *Hevea guianensis* gegeben.

[4]) van Romburgh, Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 57.

[5]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 29 (1896), 1811.

[6]) Beckurts u. Troeger, Arch. der Pharm. 236 (1898), 397.

[7]) Pavesi, Estratto dall' Annuario della Soc. Chimica di Milano 11 (1904), 3; Estratto dai „Rendiconti" del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. (II.) 37 (1904), 487; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 8.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Öl des Rhizoms von *Aralia nudicaulis* (Aralien)[1]	260 bis 270°	0,9086 (20°)	—7 bis —8° (Benzollösung)	1,49936	
Boldoblätteröl[2] . .	265 bis 275°	—	—7°	—	
Baldrianöl[3]	160 bis 165° (50 mm)	—	—9,2°	—	
Calmuswurzelöl[4] . .	255 bis 258°	0,942 (0°) 0,9323 (14°)	—	—	
Cascarillöl[5] I . . .	178 bis 181° (100 mm) 255 bis 257° (760 mm)	0,911 (20°)	$[\alpha]_D$ +23,49°	—	Es war nicht möglich, von diesen beiden Sesquiterpenen ein festes Hydrochlorid, Bromid oder Nitrosit zu erhalten.
" II . . .	185 bis 190° (100 mm) 260 bis 265° (760 mm)	0,924 (20°)	$[\alpha]_D$ +7,36°	—	
Ceylon-Citronellöl[6] (schweres Sesquiterpen)	170 bis 172° (16 mm) 272 bis 275° (760 mm)	0,912 (15°)	+5° 50′	—	Kristallisierte Derivate wurden nicht erhalten.
Conimaharzöl[7] . . (Conimen)	264°	—	—	—	
Cryptomeriaöl[8] . . (Suginen)	—	0,918	$[\alpha]_D$—10° 34′	—	Es kommt auch Cadinen in dem Öle vor. Suginen bildet mit 2 Mol. Halogenwasserstoff flüssige Additionsprodukte.

[1]) Alpers, Americ. Journ. Pharm. **71** (1899), 370.

[2]) Tardy, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **19** (1904), 132.

[3]) Oliviéro, Compt. rend. **117** (1893), 1096; Bull. Soc. chim. III. 11 (1894), 150; **13** (1895), 917.

[4]) Kurbatow, Liebigs Annalen **173** (1874), 4; vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1889**, 7 u. Apotheker Ztg. **21** (1906), 987.

[5]) Thoms, Apotheker Ztg. **14** (1899), 562; Fendler, Arch. der Pharm. **238** (1900), 688.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 19.

[7]) Stenhouse u. Groves, Liebigs Annalen **180** (1876), 253; Journ. chem. Soc. **29** (1876), 175.

[8]) Kimura, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 369.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Cubebenöl[1]	262 bis 263°	—	linksdrehend	—	Der Hauptbestandteil der Sesquiterpenfraktion ist Cadinen.
Eberwurzöl[2] . . . (Carlinen)	139 bis 141° (20 mm)	0,8733 (22,8°)	—	1,492	
Öl von *Eucalyptus haemastoma*, sowie mehreren anderen Eucalyptusölen[3] (Aromadendren)	260 bis 265°	0,9249 (19°)	—	—	
Feuerkrautöl[4] . . .	240 bis 310°	—	—	—	Addiert 1 Mol. Salzsäure.
Galgantöl[5]	230 bis 240°	0,932 (20°)	—27° 12′	1,4922	Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dihydrochlorid vom Smp. 51°.
Gurjunbalsamöl[6] . . (Gurjunen)	115 bis 118° (7 mm)	0,9207 bis 0,9247 (15°)	—35° bis —130°	1,50252 (20°)	Feste Derivate wurden nicht erhalten.
Hanföl[7] (Cannaben) .	256 bis 258°	0,9289 (0°)	$[\alpha]_D$ —10,81°	—	Mit Salzsäure entsteht ein festes Chlorhydrat.
Hanfharzöl[8]	258 bis 260°	0,898 (18°)	$[\alpha]_D$ —8,6°	—	
Lavendelöl[9]	130° (15 mm)	—	—	—	
Öl von *Leptospermum Liversidgei*[10]	—	0,9024 (15°)	—	1,5052 (16°)	
Mexican. Linaloeöl[11] .	130 bis 140° (10 mm)	—	—	—	Addiert 4 Atome Brom.
Lorbeerbeerenöl[12] .	gegen 250°	0,925 (15°)	—7,227°	—	

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **238** (1887), 18.

[2]) Semmler, Chem. Ztg. **13** (1889), 1158.

[3]) H. G. Smith, Journ. and. Proc. of the Royal Soc. of. N. S. Wales **35** (1901); Bericht von Schimmel & Co. April **1902**, 30.

[4]) Beilstein u. Wiegand, Berl. Berichte **15** (1882), 2854.

[5]) Schindelmeiser, Chem. Ztg. **26** (1902), 308.

[6]) Unveröffentl. Beobachtung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.

[7]) Valenta, Gazz. chim. ital. **10** (1880), 479 u. **11** (1881), 191; Berl. Berichte **13** (1880), 2431 u. **14** (1881), 1717.

[8]) Wood, Spivey u. Easterfield, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 539.

[9]) Semmler u. Tiemann, Berl. Berichte **25** (1892), 1187.

[10]) Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Royal Society of N. S. Wales 1906; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 49.

[11]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **121** (1895), 168.

[12]) Blas, Liebigs Annalen **134** (1865), 1.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Kessowurzelöl[1] . .	260 bis 280°	—	—	—	Ein festes Hydrochlorid wurde nicht erhalten.
Öl von *Nardostachys Jatamansi*[2] (?)	250 bis 254°	0,932 (15°)	—	—	
Patchouliöl[3]					
I. Sesquiterpen	264 bis 265° (760 mm) 59 bis 96° (3 bis 4 mm)	0,9335 (15°)	— 58° 45′	—	
II. Sesquiterpen	273 bis 274°	0,930 (15°)	+ 0° 45′	—	
Öl von *Pittosporum undulatum*[4]	263 bis 274°	0,910 (15°)	± 0°	1,5030 (20°)	
Salbeiöl[5]	264 bis 270°	0,9072 (24°)	+ 3° 14′	—	
Sandarakharzöl[6] . .	260 bis 280°	0,9386 (15°)	—	1,5215	Mit Salzsäure, Nitrosylchlorid und Stickoxyd wurden keine festen Derivate erhalten.
Vetiveröl[7] . . . . (Vetiven)	262 bis 263° (740 mm) 135° (12 mm)	0,932 (20°)	+ 18° 19′	—	Addiert 4 Atome Brom.
Wintersrindenöl[8] . . (Winteren)	260 bis 270° (265°)	0,9344 (13°)	+ 11,2°	—	Das Hydrochlorid war flüssig.
Zittwersamenöl[9] . .	255°	0,9170	—	—	

Von den künstlich dargestellten Sesquiterpenen, die mit keinem der näher charakterisierten identisch sind, sind noch folgende zu nennen:

[1]) Bertram u. Gildemeister, Arch. der Pharm. **228** (1890), 486.
[2]) Y. Asahina, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan **1907**, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 65.
[3]) von Soden u. Rojahn, Berl. Berichte **37** (1904), 3353.
[4]) Power u. Tutin, Journ. chem. Soc. **89** (1906), 1083.
[5]) Sugiura u. Muir, Pharmaceutical Journal III. **8** (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. **1877**, II. 548; Journ. chem. Soc. **37** (1880), 678.
[6]) Henry, Journ. chem. Soc. **79** (1901), 1149.
[7]) Genvresse u. Langlois, Compt. rend. **135** (1902), 1059.
[8]) Arata u. Canzonari, Anales de la Sociedad Cientifica Argentina. Nach Arch. der Pharm. **227** (1889), 813.
[9]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 144.

Sesquiterpen aus	Sdp.	d	α_D	n_D	Bemerkungen
Cedrol[1]) . . . . . (Cederncampher bezw. Cypressencampher)	263,5 bis 264°	0,9367 (15°)	— 85° 57′	1,49798 (20°)	In geringer Menge entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 100 bis 102°.
Caryophyllendichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°[2])	—	0,9191 (20°)	— 35,39°	1,49801	
Cubebencampher[3]). .	—	—	—	—	Das Sesquiterpen soll ähnliche Konstanten besitzen wie das neben Cadinen im Cubebenöl vorkommende Sesquiterpen.
Sesquiterpenalkohol v. *Eucalyptus Globulus*[4])					
I Sesquiterpen	102 bis 103° (6 mm) 247 bis 248° (748 mm)	0,8956 (15°)	— 55° 48′	1,49287 (20°)	
II Sesquiterpen	265,5 bis 266° (750 mm)	0,9236 (15°)	+ 58° 40′	1,50602 (20°)	
Gonystylol[5])	137 bis 139° (17 mm)	0,9183 (17°)	+ 40°	—	Mol.-Refr. gef. 66,7.
Ledumcampher[6]) . . (Ledol)	264° (752 mm)	0,9349 (0°) 0,9237 (19°)	—	—	
Maalialkohol[7]) . . .	270,8 bis 271° (754 mm)	0,9190 (15°)	$[\alpha]_D$ + 131,99°	1,52252 (20°)	Mol.-Refr. gef. 67,98.
Patchoulialkohol[8]) . .	255 bis 256°	0,9334 (15°)	— 36° 52′		

Sesquiterpene, die nicht näher charakterisiert wurden, finden sich noch im ätherischen Öl von *Blumea balsamifera*, Basilicumöl, Cajeputöl, Edeltannennadelöl, Fenchelöl, Hemlocktannennadelöl, Lorbeerblätteröl, Quendelöl und Schafgarbenöl.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 20 und April **1910**.
[2]) Schreiner u. Kremers, The Sesquiterpenes, Milwaukee 1904, S. 108.
[3]) E. Schmidt, Berl. Berichte **10** (1877), 188.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 46.
[5]) Eyken, Recueil des trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 44. Nach Chem. Zentralbl. **1906**, I. 842.
[6]) Rizza, Journ. russ. phys. chem. Ges. **1887**, 319; Berl. Berichte **20** (1887), Ref. 562.
[7]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 80.
[8]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 75.

Alkohole.

Aliphatische Alkohole.

Von gesättigten einwertigen Alkoholen der Fettreihe sind nur verhältnismäßig wenige in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Sie kommen seltener, und zwar meist nur die niederen Glieder, im freien Zustande, aber häufig an Fettsäuren gebunden vor; das Auftreten freier Alkohole und freier Fettsäuren ist in den meisten Fällen auf eine Zersetzung oder Verseifung vorhandener Ester während der Destillation zurückzuführen. Es kann allerdings auch vorkommen, daß in einem Destillat freie Alkohole gefunden werden, wenn das Destillationsmaterial Kohlenhydrate enthält und vor der Verarbeitung eine gelinde Gärung durchgemacht hat; so ist z. B. Äthylalkohol im Destillate kurze Zeit gelagerter Rosenblätter beobachtet worden.

Die Darstellungsweisen dieser Alkohole sind die gewöhnlichen. In der Praxis dienen zur Herstellung, besonders der höheren Glieder, vielfach ätherische Öle, die den betreffenden Alkohol als Ester enthalten. Sehr brauchbar ist auch das Verfahren von Bouveault und Blanc[1]), nach dem sich primäre Alkohole durch Reduktion der Ester der zugehörigen Säuren mit Natrium und Alkohol bilden.

Die Eigenschaften der aliphatischen Alkohole ändern sich mit der Zunahme der Kohlenstoffatome ziemlich beträchtlich und sind, soweit das nötig erschien, im folgenden angegeben.

Identifizieren lassen sich die einzelnen Alkohole durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte. Von Derivaten seien als besonders charakteristisch die Phenylurethane genannt, die man durch Vermischen gleicher Teile von Phenylisocyanat und dem betreffenden Alkohol erhält; sie scheiden sich beim Stehen des Gemisches in kristallinischer Form ab.

---

[1]) D. R. P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. **136** (1903), 1676; **137** (1903), 60.

Methylalkohol, CH_3OH, tritt oft bei der Wasserdampfdestillation pflanzlicher Stoffe unter den Destillationsprodukten auf, und zwar findet er sich wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser häufig nur in den Destillationswässern, meist zusammen mit Furfurol und Diacetyl. Es ist anzunehmen, daß sich diese drei Körper während der Destillation durch Zersetzungsvorgänge aus der Cellulose des Rohmaterials bilden. Bis jetzt ist Methylalkohol nachgewiesen worden im Destillationswasser des Cypressenöls, Sadebaumöls, Vetiveröls, Irisöls, im Öl aus den Blättern von *Indigofera galegoides,* in den Blättern des Guatemala-Indigos, im Cocablätteröl, in den Destillationswässern des Sappanblätteröls, westindischen Sandelholzöls, Teeöls, Nelkenöls, des Öls von *Eucalyptus amygdalina,* des Bayöls, Pastinaköls, Kerbelöls, Bärenklauöls, des Öls aus den Früchten von *Heracleum giganteum* und des Ageratumöls. Außerdem als Myristat im Irisöl, als Benzoat im Tuberosenöl (?) und Ylang-Ylangöl, als Cinnamat im Wurzelöl von *Alpinia malaccensis* und Wartaraöl, als Salicylat im Tuberosenpomadenöl, Birkenrindenöl, Canangaöl, Rautenöl, Cassieblütenöl, Teeöl und Wintergrünöl, als Methylanthranilsäureester im Mandarinenöl, als Anthranilsäureester im Neroli- und Jasminöl.

Identifiziert werden kann der Methylalkohol durch den Sdp. 64°, die Dichte 0,810 bei 15°, sowie durch die Überführung in Jodmethyl oder in den bei 54° schmelzenden neutralen Oxalester.

Äthylalkohol, C_2H_5OH. Als normaler Bestandteil ätherischer Öle ist Äthylalkohol nur vereinzelt beobachtet worden, nämlich im Vorlauf des Indigoferaöls, im Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia* und in den Destillationswässern von *Eucalyptus amygdalina,* Kerbelöl, Pastinaköl und von *Heracleum giganteum.* Sein Vorkommen im Destillat von in Gärung übergegangenen Rosenblättern wurde schon oben erwähnt. Im veresterten Zustande findet er sich als Butyrat im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum,* als Caprinat im Cognacöl und als Cinnamat im Storaxöl und im Kaempferiaöl.

Eine wesentliche Rolle spielt Äthylalkohol als eins der am meisten gebrauchten Verfälschungsmittel ätherischer Öle.

Nachgewiesen wird er durch seine Konstanten (Sdp. 78°; d_{15° 0,794) sowie durch Überführung in Äthyljodid oder Jodoform.

n-Butylalkohol, $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$, kommt als Ester im Römisch Kamillenöl vor. Er hat bei 20° das spezifische Gewicht 0,810 und siedet bei 117°; sein Phenylurethan schmilzt zwischen 55 und 56°[1]).

Isobutylalkohol, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CHCH_2OH$, ist nach H. G. Smith im Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* enthalten. Sein Siedepunkt liegt bei 108,4°, das spez. Gewicht bei 0,8003 (18°); er liefert ein bei 80° schmelzendes Phenylurethan[1]).

Isoamylalkohol, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CHCH_2CH_2OH$, ist frei ein Bestandteil des Öls von *Eucalyptus Globulus, E. amygdalina,* des Réuniongeraniumöls[2]), Lavendelöls und französischen Pfefferminzöls. Verestert kommt er vor im Öl von *Eucalyptus Globulus, E. aggregata,* im Römisch Kamillenöl und im Cognacöl.

Sein zum Husten reizender Geruch, der Siedepunkt 131°, das bei 52 bis 53° schmelzende Phenylurethan, sowie die Oxydation zu Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure lassen ihn leicht erkennen.

n-Hexylalkohol, $CH_3(CH_2)_4CH_2OH$, ist als Ester im Wurmfarnöl, Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* enthalten. Er siedet bei 157° und hat das spez. Gewicht 0,8204 (20°). Bei der Oxydation liefert er Capronsäure, Sdp. 205°.

Aktiver Hexylalkohol ($\beta.\beta$-Methyläthylpropylalkohol)

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}\!>\!CHCH_2CH_2OH,$$

findet sich als Angelicasäureester im Römisch Kamillenöl. Er ist durch seine Rechtsdrehung bemerkenswert, $[\alpha]_D + 8,2°$; $d_{15°}$ 0,829; Sdp. 154°. Chromsäuregemisch oxydiert ihn zu der bei 196 bis 198° siedenden aktiven Capronsäure.

Heptylalkohol. Von Heptylalkoholen wurde Methyl-n-amylcarbinol, $\frac{CH_3}{CH_3(CH_2)_4}\!>\!CHOH$, von Masson[3]) im Nelkenöl nachgewiesen. Er gibt folgende Konstanten an: Sdp. 157 bis

---

[1]) Blaise, Bull. Soc. chim. III. **29** (1903), 327.

[2]) Es ist nicht sicher festgestellt worden, ob hier gewöhnlicher Isoamylalkohol vorliegt.

[3]) Compt. rend. **149** (1909), 630.

158°, $d_{0°}$ 0,8344. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch geht der Alkohol in Methyl-n-amylketon (Smp. des Semicarbazons 122 bis 123°) über, was zu seinem Nachweis benutzt werden kann. Hierzu eignet sich auch der Brenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 118 bis 119° schmilzt.

n-Octylalkohol, $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$, kommt vielleicht in freiem Zustande im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* vor, worin er sich auch als Acetat befindet. Als Propionat (?) ist er im Pastinaköl gefunden worden, als Butyrat im Wurmfarnöl und Pastinaköl, als i-Valerianat im Wurmfarnöl, als Capronat, Caprinat und Laurinat im Bärenklauöl.

Der Nachweis erfolgt durch die Konstanten (Sdp. 196 bis 197°; $d_{16°}$ 0,8278), sowie durch Oxydation zu Octylaldehyd, (dessen β-Naphthocinchoninsäure bei 234° schmilzt), oder zu Caprylsäure vom Smp. 16,5° und Sdp. 232 bis 234°.

n-Nonylalkohol, $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$, ist als Caprylsäureester im süßen Pomeranzenöl aufgefunden worden. Er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 213,5° und hat einen rosenartigen, dem des Citronellols verwandten Geruch. Stephan[1]) gibt für den durch den Phthalester gereinigten Alkohol folgende Eigenschaften an:

Sdp. 98 bis 101° (12 mm), $d_{15°}$ 0,840, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D15°}$ 1,43582. Identifizieren kann man den Nonylalkohol durch seine Oxydationsprodukte (Nonylaldehyd und Pelargonsäure, Smp. 12,5°), sowie durch das bei 62 bis 64° schmelzende Phenylurethan.

Ein sekundärer Nonylalkohol, Methyl-n-heptylcarbinol, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3(CH_2)_6 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$, ist von Power und Lees[2]) in einem algerischen Rautenöl und von Masson[3]) im Nelkenöl aufgefunden worden. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 198 bis 200° (765 mm), $d_{16°}^{19°}$ 0,8273, α_D (50 mm) — 3°44′ (Power und Lees); Sdp. 195 bis 196°, $d_{0°}$ 0,8399 (Masson).

Man kann ihn kennzeichnen durch Oxydation zum Methyl-n-heptylketon und dessen Überführung in das Semicarbazon (Smp. 118 bis 119°). Mit Brenztraubensäure bildet er einen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 532.

[2]) Journ. chem. Soc. 81 (1902), 1592.

[3]) Compt. rend. 149 (1909), 630.

bei 126 bis 127° (16 mm) siedenden Ester, dessen Semicarbazon bei 117° schmilzt.

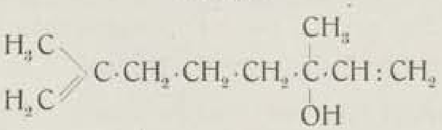
Undecylalkohol. Ein sekundärer Undecylalkohol, Methyl-n-nonylcarbinol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3(CH_2)_8 \end{matrix}\!\!>\!CHOH$, ist gleichfalls in dem vorher erwähnten algerischen Rautenöl beobachtet worden. Power und Lees geben für den gereinigten Alkohol folgende Konstanten an:

Sdp. 231 bis 233°, α_D (25 mm) — 1°18′.

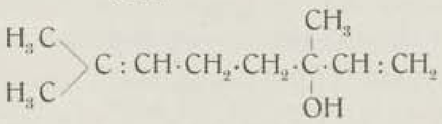
Nachgewiesen wird er durch Oxydation zum Methyl-n-nonylketon (Smp. des Oxims 46°; Smp. des Semicarbazons 123 bis 124°).

Von ungesättigten aliphatischen Alkoholen sind als niedere Glieder zu nennen der im Teeblätteröl enthaltene Alkohol $C_6H_{12}O$, der vielleicht als Hexylenalkohol, und der im Gaultheriaöl vorkommende Alkohol $C_8H_{16}O$, der vielleicht als Octylenalkohol anzusehen ist. Von weit größerem Interesse sind die Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$, Linalool, Geraniol und Nerol, sowie der gleichfalls ungesättigte Alkohol mit offener Kohlenstoffkette $C_{10}H_{20}O$, Citronellol, die sowohl frei, als auch in Gestalt von Estern in ätherischen Ölen vorkommen und wegen ihres Wohlgeruches wichtige Bestandteile dieser sind.

Linalool.



oder



Das Linalool („Licareol" Barbiers), das ziemlich verbreitet ist und in beiden optischen Modifikationen vorkommt, bildet den Hauptbestandteil der Linaloeöle. Die mexikanischen Linaloeöle enthalten d- und l-Linalool, und zwar den rechtsdrehenden Alkohol im Öl der Samen, den linksdrehenden im Öl des Holzes. Im Cayenne-Linaloeöl ist aber nur l-Linalool gefunden worden.

Außerdem ist es enthalten als d-Linalool im canadischen Schlangenwurzelöl, Muskatnußöl, Wartaraöl, süßen Pomeranzenöl, Corianderöl; als l-Linalool im Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Ceylon-Zimtöl, Blätteröl von *Cinnamomum Loureirii*, Lorbeerblätteröl, Sassafrasblätteröl, Rosenöl, Réunion-Geraniumöl, Bergamottöl, Neroliöl, Petitgrainöl, Citronenöl, italienischen Limettöl, Spiköl, Thymianöl, Spanisch Hopfenöl, Muskateller Salbeiöl, deutschen und französischen Basilicumöl und im russischen Krauseminzöl. Bei einigen anderen Ölen, in denen Linalool nachgewiesen wurde, fehlen Angaben über Drehungsrichtung des Alkohols; es sind dies Citronellöl, Hopfenöl, Kuromojiöl, Limettblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Wurzelöl von *Cinnamomum Loureirii*, Mandarinenöl und Gardeniaöl. Als Acetat kommt Linalool vor im Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Bergamottöl, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminblütenöl, Lavendelöl, Muskateller Salbeiöl, Blätteröl von *Mentha citrata*, Gardeniaöl, als Butyrat im Lavendelöl, als Isobutyrat im Ceylon-Zimtöl und als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl. Auch kommt es verestert im Hopfenöl vor.

Reines Linalool aus einem kristallisierten Derivate darzustellen, ist bisher nicht gelungen, man ist zur Isolierung dieses Alkohols auf die fraktionierte Destillation der zweckmäßig vorher verseiften Öle angewiesen; die für Linalool angegebenen Konstanten beziehen sich daher durchweg auf in dieser Weise gewonnene Produkte. Will man den erhaltenen Alkohol von indifferenten Verbindungen, z. B. Terpenen, befreien, so kann man ihn nach dem von Tiemann[1]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Linalools in das Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters überführen, das in Wasser löslich und durch alkoholisches Kali verseifbar ist; das regenerierte Linalool muß der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Äther entzogen werden, da es, wie die Abnahme des Drehungsvermögens beweist, Veränderungen[2]) erleidet, sobald es aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben wird.

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 837.

[2]) Diese Veränderungen scheinen chemischer Natur zu sein und nicht auf einer Inversion zu beruhen. Die Drehung des l-Linalools wird beim Kochen mit Kali nicht geändert. Charabot, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 549.

Je nach dem Ausgangsmaterial und der Art der Darstellung werden Präparate erhalten, die in ihren Eigenschaften geringe Unterschiede aufweisen; bei der Beurteilung der Reinheit eines Präparates kann man folgende Daten zugrunde legen:

Sdp. 197 bis 199°, 85 bis 87° (10 mm), d_{15° 0,870 bis 0,875, n_{D20° 1,4630 bis 1,4690[1]).

Sdp. 86 bis 87° (14 mm), d_{20° 0,8622 (?), n_D 1,46108[2]).

Sdp. 198 bis 199° (760 mm), 88,3 bis 89,5° (13 mm), d_{15° 0,870, n_{D20° 1,4668[3]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten eigener Fabrikation folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 197 bis 199°, 69 bis 71° (4 mm), d_{15° 0,869 bis 0,873, α_D —3° bis —17° resp. +9° bis +13°, n_{D20° 1,462 bis 1,464, löslich in 10 bis 15 Vol. 50-prozentigen, in 4 bis 5 Vol. 60-prozentigen und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Das Drehungsvermögen ist nicht feststehend, als höchste Ablenkungen wurden bisher beobachtet für l-Linalool aus Limettöl $[\alpha]_D$ —20° 7′[3]), für d-Linalool aus süßem Pomeranzenschalenöl $[\alpha]_D$ +19° 18′[4]). In den meisten Fällen und besonders bei schwach drehenden Präparaten dürfte es sich immer um Gemische der beiden optischen Modifikationen handeln, wobei die im Überschuß vorhandene den Ausschlag gibt.

Künstlich läßt sich Linalool, allerdings nur in inaktivem Zustande, gewinnen, wenn Geraniol mit Wasser im Autoklaven auf 200° erhitzt wird[5]), oder wenn das durch Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehende Linalylchlorid mit alkoholischem Kali oder Silbernitrat behandelt wird[6]). Über seine Bildung aus geranylphthalestersaurem Natrium vgl. S. 378.

Als ungesättigter Alkohol mit zwei Doppelbindungen zeigt auch Linalool Additionsreaktionen, es verbindet sich mit Brom,

---

[1]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 834.

[3]) Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 179.

[4]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 529.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 25.

[6]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 832; Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 27.

sowie ferner mit Halogenwasserstoffen zu Verbindungen, die, mit Ausnahme von Linalylchlorid[1]), $C_{10}H_{17}Cl$ (Sdp. 95 bis 96° bei 6 mm), noch wenig untersucht worden sind.

Die ungesättigte tertiäre Natur dieses Alkohols prägt sich in seinem Verhalten gegen Reagentien aus; während Alkalien in der Kälte wenig auf ihn einwirken, wird er durch organische Säuren entweder in Geraniol, Nerol oder, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure, in Terpineol umgewandelt, während Mineralsäuren unter Wasserabspaltung oder Wasseranlagerung Verbindungen mit ringförmiger Struktur bilden. So entsteht beim Schütteln mit 5-prozentiger Schwefelsäure Terpinhydrat[2]), beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid Geranylacetat, das Acetat des dem angewendeten Linalool entgegengesetzt drehenden festen Terpineols[3]), sowie Nerylacetat[4]). Ameisensäure führt bei mittlerer Temperatur (20°) ebenfalls in die Ester des Ausgangsmaterials und des diesem entgegengesetzt drehenden festen Terpineols über; in gelinder Wärme hingegen (60 bis 70°) findet Wasserabspaltung und Bildung der Kohlenwasserstoffe Dipenten und Terpinen statt[5]).

Gegen die einzelnen Oxydationsmittel verhält sich Linalool verschieden. Mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst, unter gleichzeitiger Wasseranlagerung, mehrwertige Alkohole, die nicht im reinen Zustande isolierbar sind und bei weiterer Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure gespalten werden[6]). Diesem Ergebnis entsprechend und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Linalool optisch aktiv ist und somit ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muß, hat man für diesen Alkohol die Formel eines Dimethyl-2,6-octadiën-2,7-ols-6

$$CH_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH:CH_2$$

abgeleitet[7]). Vielleicht kommt ihm aber auch die andere, auf S. 368 angeführte Formel zu. Oxydiert man Linalool nur mit

[1]) Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 21.
[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2137.
[3]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 109.
[4]) Zeitschel, Berl. Berichte 39 (1906), 1780.
[5]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.
[6]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2130.
[7]) Ibidem 2131.

Chromsäuregemisch, so erleidet es durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung und wird dann in den Aldehyd des Geraniols, Citral, übergeführt[1]); die Oxydation geht aber meist noch weiter und man erhält nebenbei Abbauprodukte des Citrals, nämlich Methylheptenon, Lävulinsäure usw. Das von Bertram und Walbaum[1]) bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd beobachtete kristallisierte Derivat hat sich als Terpinhydrat erwiesen, das seine Entstehung wohl in erster Linie dem Gehalte des Wasserstoffsuperoxyds an Mineralsäure verdankt.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen aus Linalool und Linalylacetat schwefelhaltige Verbindungen, die H. Erdmann[2]) „Thiozonide" genannt hat. Das Monothiozonid des Linalylacetats, das wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_2S_3$ besitzt, ist ein schwarzbrauner Sirup von eigenartigem Geruch. Mit Salzen und Sulfiden der Schwermetalle entstehen in geeigneten Lösungsmitteln Niederschläge, von denen die Goldverbindung besonders charakteristisch ist. Linalool scheint mit beiden Doppelbindungen zu reagieren unter Bildung eines Dithiozonids, das aber nicht isoliert werden konnte, da unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Verbindung $C_{10}H_{16}OS_5$ entstand[3]).

Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln nimmt Linalool keinen Wasserstoff auf, verliert aber sehr leicht seinen Sauerstoff unter Bildung des zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffs Linaloolen $C_{10}H_{18}$; dieser entsteht, wenn Linalool in seine Natriumverbindung übergeführt oder mit Natriummetall in alkoholischer Lösung behandelt oder mit Zinkstaub auf 220 bis 230° erhitzt wird[4]). Die eben erwähnte Natriumverbindung ist in überschüssigem Linalool leicht löslich. Sie kann zur Reindarstellung des Alkohols benutzt werden.

Durch Reduktion des Linalools mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff erhielt Enklaar[5]) außer 2,6-Dimethyloctan auch 2,6-Dimethyloctanol-6,

$$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot (CH_2)_3 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 599.

[2]) Liebigs Annalen 362 (1908), 137.

[3]) H. Erdmann, loc. cit.

[4]) Semmler, Berl. Berichte 27 (1894), 2520.

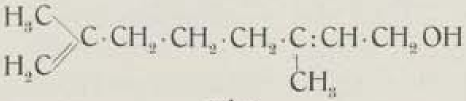
[5]) Berl. Berichte 41 (1908), 2083; Recueil des trav. chim. des P.-B. 27 (1908), 411; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1926.

was für die Richtigkeit der oben angegebenen, von Tiemann und Semmler aufgestellten Formel spricht.

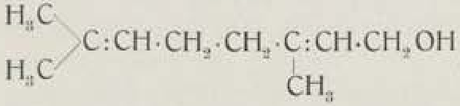
Die Ester des Linalools sind, soweit sie für die ätherischen Öle in Betracht kommen, mehr oder weniger stark und angenehm riechende Flüssigkeiten, die bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillierbar sind; ihre synthetische Darstellung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als Linalool gegen Säuren ziemlich empfindlich ist und Umlagerungen erleidet, so daß die beim Kochen von Linalool mit Säureanhydriden oder nach dem Verfahren des Deutschen Reichs-Patents 80711 erhaltenen Produkte wohl der Hauptsache nach aus Estern des Linalools bestehen, daneben aber auch solche des Geraniols und Terpineols enthalten.

Zur Identifizierung des Linalools geeignete Verbindungen sind das Phenylurethan vom Smp. 65 bis 66° und das α-Naphthylurethan vom Smp. 53°. Zum weiteren Nachweis kann man das Linalool durch Oxydation in Citral überführen und dieses durch die von Doebner entdeckte Citryl-β-naphthocinchoninsäure charakterisieren (s. Citral). Bei gleichzeitiger Gegenwart von Citral oder Citronellal werden diese vorher durch die Bisulfitverbindung abgeschieden.

Geraniol.



oder



Der dem Linalool isomere, sich von ihm aber durch die optische Inaktivität, höheren Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht unterscheidende Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Geraniol („Lemonol" von Barbier und Bouveault; „Rhodinol" von Erdmann und Huth und von Poleck) findet sich im freien wie veresterten Zustande ziemlich häufig in ätherischen Ölen. Er macht den Hauptbestandteil des Palmarosaöles sowie des deutschen und türkischen Rosenöles aus und ist in beträchtlichen Quantitäten im Geranium-, Citronell- und Lemongrasöl enthalten. Außerdem ist Geraniol gefunden worden im Gingergrasöl, cana-

dischen Schlangenwurzelöl, Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Muskatnußöl, Sassafrasblätteröl, Lorbeerblätteröl, Kuromojiöl, Tetrantheraölen (?), Cassieblütenöl (von *Acacia Cavenia* und *A. Farnesiana*), Neroliöl, Petitgrainöl, Corianderöl, mexicanischen und Cayenne-Linaloeöl, Öl von *Darwinia fascicularis* (?), Öl von *Eucalyptus Macarthuri, E. Staigeriana, Leptospermum Liversidgei,* Verbenaöl, Spiköl (?) und Lavendelöl. Verestert kommt Geraniol vor als Acetat im Nadelöl von *Callitris glauca,* Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblätteröl, Kuromojiöl, Citronenöl, Petitgrainöl, Öl von *Eucalyptus Macarthuri, E. Staigeriana, Leptospermum Liversidgei,* Öl von *Darwinia fascicularis,* Lavendelöl, als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl, als n-Capronat im Palmarosaöl und Lavendelöl und als Tiglinat im Geraniumöl.

Geraniol gibt als primärer Alkohol mit wasserfreiem Chlorcalcium eine kristallisierte, in Lösungsmitteln wie Äther, Ligroïn, Benzol, Chloroform, unlösliche Doppelverbindung[1]), die durch Wasser wieder in Chlorcalcium und Geraniol zerlegbar ist; diese Eigenschaft ermöglicht in einfachster Weise die Darstellung chemisch reinen Geraniols (s. unten). Auch mit Magnesiumchlorid, Calcium- und Magnesiumnitrat entstehen kristallisierte Verbindungen[2]).

Zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen u. s. w. sind noch verschiedene andere Verfahren angegeben worden, die alle darauf hinauslaufen, daß man entweder durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des rohen Geraniols[3]) oder durch Erwärmen von Geraniol mit Phthalsäureanhydrid ohne Lösungsmittel im Wasserbade[4]) oder in Benzollösung[5]) den sauren Phthalsäureester des Geraniols darstellt und entweder diesen selbst oder sein Natriumsalz, das man in reinem Zustande aus dem kristallisierten Silbersalz darstellen kann, durch alkoholisches Kali verseift. Die genannten Verfahren besitzen indessen vor der Chlorcalcium-Methode keine Vorzüge, sie sind im Gegenteil umständlicher und liefern durchaus kein reineres Produkt als diese.

[1]) Jacobsen, Liebigs Annalen **157** (1871), 234.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 38.

[3]) Tiemann u. Krüger, Berl Berichte **29** (1896), 901.

[4]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 15.

[5]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126** (1898), 1725; Bull. Soc. chim. III. **19** (1898), 633; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **60** (1899), 248.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte reine Geraniol ist eine optisch inaktive, farblose, rosenartig riechende, ölige Flüssigkeit, die sich bei längerem Aufbewahren unter Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme verändert, wobei auch der Geruch leidet. Seine Eigenschaften werden wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 111° (10 mm), 121° (18 mm), 230° bei Atmosphärendruck[1]).

Sdp. 120,5 bis 122,5° (17 mm), $d_{20°}$ 0,8894 (!), $n_{D20°}$ 1,4766[2]).

Sdp. 110,5 bis 111° (korr., bei 10 mm), $d_{4°}^{16°}$ 0,8812[3]).

$d_{15°}$ 0,880 bis 0,883, $n_{D17°}$ 1,4766 bis 1,4786[4]).

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten fanden Schimmel & Co.:

Sdp. 229 bis 230° (757 mm), 114 bis 115° (12 mm), $d_{15°}$ 0,883 bis 0,886, $n_{D20°}$ 1,476 bis 1,478, löslich in 8 bis 15 Vol. 50-prozentigen und in 2,5 bis 3,5 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Als primärer Alkohol geht Geraniol bei der Oxydation in den zugehörigen Aldehyd Citral über und kann aus diesem durch Reduktion wieder erhalten werden[5]); da Citral synthetisch darstellbar ist, so ist damit auch Geraniol in die Reihe der synthetisch zu erhaltenden Verbindungen getreten.

Durch Anwendung der von Sabatier und Senderens[6]) angegebenen Reaktion, die in der katalytischen Wirkung von Kupfer auf primäre Alkohole bei hoher Temperatur besteht, erreichte Bouveault[7]) eine glatte Überführung des Geraniols in Citral.

Durch Isomerisierung entsteht (neben Terpineol und Nerol) Geraniol oder dessen Acetat aus Linalool, wenn dieses mit Acetanhydrid längere Zeit erhitzt wird[8]); umgekehrt kann Geraniol durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° (bei höherer Tem-

---

[1]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 508.

[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2711.

[3]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 3; Berl. Berichte **31** (1898), 359, Anm. 1.

[4]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 110; **60** (1899), 244.

[5]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 828.

[6]) Compt. rend. **136** (1903), 738, 921, 983.

[7]) Bull. Soc. chim. IV. **3** (1908), 119.

[8]) Bouchardat, Compt. rend. **116** (1893), 1253; Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2714; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 111.

peratur bilden sich Kohlenwasserstoffe und deren Polymerisationsprodukte) wieder in Linalool zurückverwandelt werden[1]). Durch die Einwirkung von Salzsäure auf ein im Wasserbade erwärmtes Geraniol-Toluol-Gemisch bildet sich Linalylchlorid, das mit Silbernitratlösung Linalool liefert[2]). Hierdurch läßt sich erklären, daß Tiemann[2]) durch Behandlung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehenden Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali Linalool erhielt.

Im allgemeinen ist Geraniol nicht in dem Maße durch Säuren veränderbar wie Linalool, doch kann durch saure Reagentien eventuell Ringschluß unter Bildung von Cyclogeraniol erfolgen. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird es quantitativ in das Acetat übergeführt, aber nicht isomerisiert. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird es, ebenso wie Linalool, jedoch schwieriger, in Terpinhydrat umgewandelt[3]). Konzentrierte Ameisensäure wirkt, wie Kaliumbisulfat oder Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend auf Geraniol; während durch Kaliumbisulfat ein Kohlenwasserstoff mit offener Kohlenstoffatomkette entstehen soll[4]), bilden sich durch die anderen Reagentien Terpene, durch Ameisensäure α-Terpineol, Dipenten und Terpinen[5]). Durch Reduktion des Geraniols mittels Platinmohr und Wasserstoff erhielten Willstätter und Mayer[6]) ein Gemisch von 2,6-Dimethyloctan und 2,6-Dimethyloctanol-8. Dieselben Produkte erhielt Enklaar[7]) bei der Reduktion nach der Sabatierschen Methode, wobei außerdem noch ein nicht näher charakterisierter cyclischer Alkohol $C_{10}H_{20}O$ entsteht.

Alkalien wirken in der Kälte kaum auf den Alkohol ein; wird er dagegen mit einer konzentrierten alkoholischen Alkalilösung auf 150° erhitzt, so soll sich nach Barbier[8]) unter Kohlensäureabspaltung ein tertiärer Alkohol $C_9H_{18}O$ bilden;

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 25.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 832; Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 27.

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **28** (1895), 2138.

[4]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 683.

[5]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 195; **53** (1896), 236; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **60** (1899), 244.

[6]) Berl. Berichte **41** (1908), 1475.

[7]) Ibidem 2083.

[8]) Compt. rend. **126** (1898), 1423.

diese Angabe beruht indessen auf einem Irrtum, denn der entstehende Alkohol ist Methylheptenol $C_8H_{16}O$[1]).

Die durch Addition von Brom und Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Geraniol entstehenden Verbindungen sind meist flüssige und ziemlich leicht veränderliche Körper, doch kann ein kristallisiertes, bei 70 bis 71° schmelzendes Tetrabromid dargestellt werden[2]).

Wie schon auf S. 375 angegeben ist, liefert auch Geraniol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zunächst einen Aldehyd, Citral, $C_{10}H_{16}O$[3]), unter besonderen Versuchsbedingungen kann jedoch auch Methylheptenon erhalten werden[4]). Daneben treten aber weitere Abbauprodukte dieses Aldehyds auf, sodaß der Übergang durchaus nicht quantitativ erfolgt. Beim Schütteln mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst mehrwertige Alkohole, die durch Chromsäuregemisch zu Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure oxydiert werden[5]). Da Geraniol optisch inaktiv und ein primärer Alkohol ist, hat man ihm, gestützt auf das Ergebnis der Oxydation, die Formel eines Dimethyl-2,6-octadiën-2,6-ols-8

$$CH_3 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2OH$$

zugeschrieben[6]). Daneben scheint jedoch auch die oben angeführte isomere Formel manches für sich zu haben. Wie Citronellol kann auch Geraniol Natriumbisulfit anlagern und zwar 2 Moleküle, da es 2 Doppelbindungen enthält[7]).

Das Vorkommen von Estern des Geraniols in ätherischen Ölen ist bereits oben erwähnt. Da Geraniol gegen Säuren ziemlich beständig ist, so können seine Ester künstlich aus Säureanhydriden und Geraniol allein, oder aber aus Säurechloriden und Geraniol unter Zusatz von Pyridin[8]) dargestellt werden. Die Fettsäureester sind durchweg flüssig und um so schwächer im Geruche, je größer das Molekül des in ihnen

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1898**, 68; Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 2991.

[2]) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **39** (1906), 913.

[3]) Semmler, Berl. Berichte **23** (1890), 2965; **24** (1891), 203.

[4]) Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2720.

[5]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2130.

[6]) Ibidem 2132.

[7]) Labbé, Bull. Soc. chim. III. **21** (1898), 1079.

[8]) H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 14; Berl. Berichte **31** (1898), 356.

vorhandenen Säurerestes ist. Das Formiat und das Acetat sind bei den später besprochenen Estern näher beschrieben.

Von den sonstigen Estern des Geraniols sind noch der Diphenylcarbaminsäureester und der saure Phthalsäureester erwähnenswert, weil beide kristallisieren und der erstere ein zur Identifizierung des Geraniols sehr geeignetes Derivat ist (s. S. 379), während die Phthalestersäure (Smp. 47°)[1]) zur Darstellung reinen Geraniols benutzt werden kann. Zu beachten ist, daß geranylphthalestersaures Natrium bei der Destillation mit Wasserdampf zum Teil in Linalool übergeht[2]). Auch ein Tetrabromid der Phthalestersäure ist bekannt, das bei 114 bis 115° schmilzt; das Silbersalz der Phthalestersäure schmilzt bei 133°. Bei der Darstellung dieser Säure arbeitet man zweckmäßig in Benzollösung zur Vermeidung höherer Temperatur, da sonst das Geraniol völlig zerstört wird. Weiterhin verdienen noch Erwähnung: Geranyl-α-naphthylurethan (Smp. 47 bis 48°), Geranyl-di-β-naphthylurethan (Smp. 105 bis 107°) und das bei 124° schmelzende Geranylurethan.

Handelt es sich darum, aus einem geraniolhaltigen Öle das Geraniol als solches abzuscheiden, so verfährt man nach Bertram und Gildemeister[3]) folgendermaßen: Gleiche Teile Öl und staubfein gepulvertes Chlorcalcium werden sorgfältig miteinander verrieben; das Gemisch, das sich infolge der eintretenden Reaktion auf 30 bis 40° erwärmt, wird in einem Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt. Die entstandene feste Masse wird alsdann zerkleinert, mit wasserfreiem Äther, Benzol oder niedrig siedendem Petroläther zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch mehrmaliges Waschen mit Äther usw. von den nicht an Chlorcalcium gebundenen Anteilen befreit. Das so erhaltene Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und überschüssigem Chlorcalcium wird durch Wasser zerlegt, das abgeschiedene Öl mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Die Abscheidung des Geraniols aus Gemischen nach diesem Verfahren erfolgt nicht quantitativ, außerdem muß das zu ver-

---

[1]) Flatau u. Labbé, Compt. rend. **126** (1898), 1725.

[2]) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **60** (1899), 252.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 233; **56** (1897), 507.

arbeitende Öl mindestens zu einem Viertel aus Geraniol bestehen. Wenn man nur über geringe Mengen Material verfügt, so benutzt man zur Charakterisierung besser das zuerst von Erdmann und Huth[1]) zu diesem Zwecke empfohlene Diphenylurethan des Geraniols $(C_6H_5)_2NCOOC_{10}H_{17}$. Zur Darstellung geben die Genannten folgende Vorschrift[2]): 1 g Öl, 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin werden zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt; das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf behandelt, und der beim Erkalten erstarrende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ist gleichzeitig mit dem Geraniol viel Citronellol vorhanden, so ist es schwer ein reines Präparat zu erhalten, da Citronellol ebenfalls ein, allerdings flüssig bleibendes, Diphenylurethan liefert; man gewinnt in diesem Falle zunächst Urethane von niedrigerem Schmelzpunkt (40 bis 50°), die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol das reine Diphenylurethan des Geraniols vom Schmelzpunkt 82,2° liefern.

Will man Geraniol noch weiter charakterisieren, so kann man es durch Oxydation in Citral und dieses in die Citryl-β-naphthocinchoninsäure überführen (s. Citral); hierzu muß der Alkohol aber schon ziemlich rein sein und darf namentlich kein Linalool enthalten, da dieses durch Oxydation mit Chromsäuregemisch gleichfalls Citral liefert. Ist neben dem Geraniol Citral zugegen, so muß letzteres zerstört werden, was z. B. durch Behandlung mit schwefliger Säure erreicht werden kann.

Eine Umwandlung von Geraniol in Citronellol ist auf dem Umwege über die Geraniumsäure möglich; diese wird zu Citronellsäure reduziert die dann in Citronellol übergeführt wird[3]). Hiermit ist bewiesen, daß Citronellol Dihydrogeraniol ist.

Nerol.

Dieser dem Geraniol struktur- resp. stereoisomere Alkohol ist im Jahre 1902 im Neroliöl[4]) aufgefunden worden, in dem er anscheinend in der Hauptsache als Acetat enthalten ist.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 45.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 28.

[3]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 2899; Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. **138** (1904), 1699.

[4]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. **66** (1902), 502.

Außerdem wurde Nerol auch im Petitgrainöl, Rosenöl, mexicanischen Linaloeöl und im Öl von *Helichrysum angustifolium* nachgewiesen. Synthetisch wird Nerol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool neben Geraniol und Terpineol erhalten[1]), es bildet sich ferner in geringer Menge (ca. 5%) bei der Reduktion von Citral.

In einwandfrei reinem Zustande hat man Nerol noch nicht dargestellt. An einem besonders gereinigten Präparat wurde bestimmt:

Sdp. 226 bis 227° (755 mm), 125° (25 mm), $d_{15°}$ 0,8813, $\alpha_D \pm 0°$[2]).

Das Nerol besitzt einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch und zeigt im chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit Geraniol. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure liefert es leicht Terpinhydrat, durch Oxydation entsteht entweder Citral selbst oder ein wie dieses riechender Aldehyd. Gegen Ameisensäure ist es bei höherer Temperatur, wie Geraniol, sehr unbeständig. Mit Chlorcalcium bildet es keine kristallisierte Doppelverbindung, kann also von Geraniol wenigstens annähernd getrennt werden. Zum gleichen Zweck sollen sich die Diphenylurethane infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln (Petroläther, Methylalkohol) eignen.

Von Derivaten seien erwähnt das bei 118 bis 119° schmelzende Tetrabromid[3]) und das bei 52 bis 53° schmelzende Diphenylurethan[4]).

Citronellol.

I. $\begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CH_2\cdot CH_2OH$

oder

II. $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2\cdot CH_2OH$

(Rhodinol Barbiers?)

Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, ist zuerst von Dodge[5]) durch Reduktion von Citronellal aus Citronellöl erhalten worden. Das so dar-

[1]) Zeitschel, Berl. Berichte **39** (1906), 1780.

[2]) v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. **27** (1903), 897.

[3]) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **39** (1906), 907.

[4]) v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. **27** (1903), 897; vgl. Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 112.

[5]) Americ. chem. Journ. **11** (1889), 456.

gestellte Citronellol ist, wie das Ausgangsmaterial, rechtsdrehend. In ätherischen Ölen ist der Alkohol mehrfach nachgewiesen worden, und zwar in beiden optisch aktiven Modifikationen in den Geraniumölen, als l-Citronellol im Rosenöl, als d-Citronellol im Java-Citronellöl und im Öl von *Barosma pulchellum;* auch im Sadebaumöl ist Citronellol beobachtet worden. Wahrscheinlich finden sich neben dem freien Alkohol auch dessen Fettsäureester in ätherischen Ölen.

Die früher als „Rhodinol"[1]) oder „Reuniol"[2]) beschriebenen Alkohole waren, wie spätere Untersuchungen ergeben haben, Gemische des Citronellols mit Geraniol. Auch das „Roseol" von Markownikoff und Reformatsky[3]), das den Hauptbestandteil des Rosenöls ausmachen sollte, hat sich als Gemisch von Citronellol und Geraniol erwiesen. Barbier und seine Mitarbeiter, besonders Bouveault, halten auf Grund neuerer Arbeiten daran fest, daß der im Pelargoniumöl und im Rosenöl vorkommende linksdrehende Alkohol $C_{10}H_{20}O$ von dem gewöhnlichen d-Citronellol verschieden ist und nicht nur dessen linksdrehende Modifikation darstellt. Bouveault[4]) beansprucht daher für diesen Alkohol auch weiterhin den Namen „Rhodinol". Ob das berechtigt ist, steht noch dahin. Die bisher über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten von Hesse[5]), Wallach und Naschold[6]), Erdmann und Huth[7]), Bertram und Gildemeister[8]), Tiemann und Schmidt[9]) haben die Frage noch nicht völlig zu klären vermocht, wenn auch daraus hervorgeht, daß das Rhodinol wenigstens zum Teil aus Citronellol besteht.

---

[1]) Eckart, Arch. der Pharm. **229** (1891), 355; Berl. Berichte **24** (1891), 4205; Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **117** (1893), 177, 1092; **118** (1894), 1154; **119** (1894), 281, 334; **122** (1896), 530, 673.

[2]) Hesse, Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 472.

[3]) Ibidem II. **48** (1893), 293; Berl. Berichte **23** (1890), 3191; **27** (1894), Ref. 625.

[4]) Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 458.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **50** (1894), 472.

[6]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1896**, Sitzung vom 8. Februar; Chem. Zentralbl. **1896**, I. 809.

[7]) Journ. f. prakt. Chem. II. **53** (1896), 42.

[8]) Ibidem II. **49** (1894), 185; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1894**, 23; April **1895**, 37.

[9]) Berl. Berichte **29** (1896), 903; **30** (1897), 33.

Nach Bouveault[1]) kommt dem Citronellol die oben angegebene Formel I, dem Rhodinol die Formel II zu. Maßgebend für diese Annahme ist ihm das verschiedene Verhalten der zugehörigen Aldehyde (vgl. hierüber bei Citronellal).

Schimmel & Co.[2]) stellten von Citronellol, das aus Citronellal durch Reduktion gewonnen war, den Brenztraubensäureester und dessen Semicarbazon dar und konstatierten die Identität der letzteren Verbindung mit der von Bouveault aus „Rhodinol" erhaltenen (Smp. 110 bis 111° resp. 112°).

In neurer Zeit veröffentlichte Arbeiten von Harries und Himmelmann[3]) deuten darauf hin, daß auch Citronellal aus einem Gemisch von zwei Isomeren besteht, weshalb für dieses gleichfalls 2 Formeln anzunehmen sind. Diese Auffassung würde vielleicht auch die sich anscheinend widersprechenden Untersuchungsergebnisse über Citronellol von Bouveault einerseits und von Tiemann und Schmidt und Schimmel & Co. andererseits erklären.

Da die häufig zusammen vorkommenden Alkohole Geraniol und Citronellol weder für sich noch nach der Umwandlung in Ester durch fraktionierte Destillation zu trennen sind, so hielt es schwer, besonders da auch das Chlorcalcium-Verfahren eine quantitative Trennung nicht ermöglicht, reines Citronellol zu erhalten. Dies gelang zuerst Wallach[4]), der beobachtete, daß Geraniol beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 250° unter Bildung von Kohlenwasserstoffen völlig zersetzt wird, während Citronellol unverändert bleibt. Ein von Tiemann und Schmidt[5]) angegebenes Trennungsverfahren beruht darauf, daß Geraniol in ätherischer Lösung durch Phosphortrichlorid teils in Kohlenwasserstoffe, teils in Geranylchlorid, Citronellol dagegen in einen chlorhaltigen sauren Phosphorigsäureester übergeführt wird, der sich in Alkalien löst und daher leicht von den anderen Verbindungen zu trennen ist; das durch Verseifen des Esters erhaltene rohe Citronellol wird durch Destillation mit Wasser-

[1]) l. c. und Compt. rend. **138** (1904), 1699; vgl. auch Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122** (1896), 737.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 123.

[3]) Berl. Berichte **41** (1908), 2187.

[4]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1896**, Sitzung vom 8. Februar.

[5]) Berl. Berichte **29** (1896), 921.

dampf gereinigt. Eine Trennung gelingt auch dann, wenn das Gemisch der beiden Alkohole mit Phthalsäureanhydrid auf 200° erhitzt wird; dabei wird das Geraniol zerstört, während das Citronellol in den sauren Phthalsäureester verwandelt wird, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und durch alkoholisches Kali verseift werden kann. Walbaum und Stephan[1]) erhitzen das Alkoholgemisch mit starker Ameisensäure, wobei ebenfalls Zersetzung des Geraniols eintritt und Citronellol in das Formiat übergeht. Auch durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140 bis 160° kann nach Barbier und Bouveault[2]) das Geraniol zerstört werden.

Künstlich läßt sich Citronellol aus dem zugehörigen Aldehyd Citronellal durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig gewinnen[3]). Weitere Darstellungsweisen, wobei Geraniumsäure als Ausgangsmaterial dient, sind von Tiemann[4]) und von Bouveault und Gourmand[5]) angegeben worden; die hiernach erhaltenen Produkte sind inaktiv. Ferner ist erwähnenswert, daß Wallach durch Aufspaltung des Menthonoxims und Umwandlung der dabei erhaltenen aliphatischen Verbindung einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$ erhalten hat, der große Ähnlichkeit mit Citronellol hat, mit diesem aber nicht identisch ist[6]).

Reines Citronellol ist ein farbloses, angenehm rosenartig, aber feiner als Geraniol riechendes Öl, das je nach der Art der Darstellung geringe Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften aufweist. Wallach[7]) ermittelte für ein nach seinem Verfahren (s. o.) dargestelltes Citronellol (Reuniol):

Sdp. 114 bis 115° (12 bis 13 mm), $d_{22°}$ 0,856, $\alpha_D - 1°40'$, $n_{D22°}$ 1,45609.

Das durch Reduktion aus Citronellal entstehende d-Citronellol besitzt nach Tiemann und Schmidt[8]) folgende Eigenschaften:

---

[1]) Berl. Berichte **33** (1900), 2307.

[2]) Compt. rend. **122** (1896), 530.

[3]) Dodge, Americ. chem. Journ. **11** (1889), 463; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 906; Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 38.

[4]) Berl. Berichte **31** (1898), 2899.

[5]) Compt. rend. **138** (1904), 1699.

[6]) Liebigs Annalen **278** (1894), 316; **296** (1897), 129.

[7]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1896**, Sitzung vom 8. Februar; Naschold, Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug. Dissert., Göttingen 1896, S. 56.

[8]) Berl. Berichte **29** (1896), 906.

Sdp. 117 bis 118° (17 mm), $d_{17,5^\circ}$ 0,8565, $[\alpha]_{D17,5^\circ}$ + 4°, n_D 1,45659.

l-Citronellol, aus Rosenöl nach dem Phosphortrichlorid-Verfahren dargestellt, siedet unter 15 mm Druck bei 113 bis 114°, hat d_{20° 0,8612, n_D 1,45789 und dreht 4° 20′ nach links[1]).

Für den aus Réunion-Geraniumöl nach einem dem Wallachschen ähnlichen Verfahren gewonnenen Alkohol ist angegeben:

Sdp. 225 bis 226° (764,5 mm), d_{15° 0,862, α_D —1° 40′, n_{D22° 1,45611[2]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Präparaten eigener Darstellung folgende Konstanten beobachtet:

Citronellol aus Java-Citronellöl: Sdp. 109° (7 mm), 103° (5 mm), d_{15° 0,8604 bis 0,8629, α_D + 2° 7′ bis + 2° 32′, n_{D22° 1,45651 bis 1,45791, Smp. des Silbersalzes der Phthalestersäure 125 bis 126°[3]).

Citronellol aus Geraniumöl: Sdp. 225 bis 226° (764,5 mm), d_{15° 0,862 bis 0,869, α_D schwach links, bis —1° 52′, n_{D20° 1,459 bis 1,463, löslich in ca. 14 Vol. 50-prozentigen und in 3 bis 4 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Citronellol ist bedeutend beständiger als Geraniol und wird beim Erwärmen mit Alkali nicht angegriffen; beim Schütteln mit 10-prozentiger Schwefelsäure geht es durch Wasseranlagerung in einen zweiatomigen Alkohol über, aus dem wasserentziehende Mittel Citronellol regenerieren[4]). Durch Wasserabspaltung daraus einen cyclischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu erhalten, ist bisher nicht gelungen; auf seine Beständigkeit gegen Phosphortrichlorid in der Kälte, Phthalsäureanhydrid und Ameisensäure in der Wärme und die vereinte Wirkung von Wärme und Druck bei Gegenwart von Wasser sind, wie oben angegeben, verschiedene Verfahren zur Trennung von anderen Alkoholen gegründet worden. Erwähnenswert ist auch, daß sich schweflige Säure und Natriumbisulfit an die doppelte Bindung des Citronellols anlagern.

Bei der Oxydation geht Citronellol als primärer Alkohol zunächst in den Aldehyd Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, über, der durch Reduktion mit Natriumamalgam wieder in den Alkohol um-

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 923.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 62.

[3]) Ibidem April **1902**, 14.

[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 907.

gewandelt werden kann; der Übergang in den Aldehyd erfolgt indessen ebensowenig wie beim Geraniol quantitativ, meistens erhält man weitere Oxydationsprodukte wie Citronellsäure usw.[1]). Wird Citronellol durch kalte verdünnte Permanganatlösung zunächst hydroxyliert und der entstehende mehrwertige Alkohol mit Chromsäuregemisch weiter oxydiert, so erhält man als Spaltungsprodukte Aceton und β-Methyladipinsäure, letztere je nach dem angewandten Ausgangsmaterial mehr oder weniger optisch aktiv oder inaktiv mit demgemäß, und zwar von 82 bis 96° schwankendem Schmelzpunkt. Da Citronellol in einen cyclischen Alkohol Isopulegol und aus diesem in Pulegon überführbar ist, so hat man auf Grund des Oxydationsergebnisses dem Citronellol die Formel eines Dimethyl-2,6-octen-2-ols-8

$$CH_3 \cdot C(CH_3): CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2OH$$

gegeben[2]). Dagegen sprechen die schon erwähnten Beobachtungen von Harries und Himmelmann[3]) sowie von Bouveault dafür, daß Citronellol aus einem Gemisch zweier isomerer Alkohole besteht, wovon dem einen die eben aufgeführte, dem anderen die Formel

$$CH_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

zukommt.

Die Ester des Citronellols, von denen das Acetat sicher auch in ätherischen Ölen vorkommt, sind leicht durch Behandeln des Alkohols mit den entsprechenden Säureanhydriden zu gewinnen. Weiteres hierüber siehe unter Ester.

Der beim Erhitzen von Citronellol mit Phthalsäureanhydrid entstehende saure Phthalsäureester ist zum Unterschiede von dem des Geraniols flüssig, gibt aber ein gut kristallisierendes Silbersalz, aus dem sich reines Citronellol regenerieren läßt[4]).

Die Charakterisierung des Citronellols erfolgt durch seine Oxydation zu Citronellal (s. d.), das durch Überführung in die Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure oder in das bei 84° schmelzende Semicarbazon[5]) nachzuweisen ist, bei Abwesenheit

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 34.

[2]) Ibidem **29** (1896), 908.

[3]) Berl. Berichte **41** (1908), 2187.

[4]) Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chem. II. **56** (1897), 41.

[5]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 34; **31** (1898), 3307. Es sind aber auch noch anders schmelzende Semicarbazone bekannt. Siehe unter Citronellal.

von Geraniol kann Citronellol durch das bei 125 bis 126° schmelzende Silbersalz der Citronellylphthalestersäure als solches erkannt werden. Der Nachweis durch den Citronellylbrenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 110 bis 111° schmilzt, kann auch bei Gegenwart von Geraniol ausgeführt werden. Zur quantitativen Bestimmung von Citronellol in Gemischen mit anderen Alkoholen benutzt man seine schon erwähnte Beständigkeit gegenüber konzentrierter Ameisensäure; während die anderen Alkohole hierbei zerstört werden, geht das Citronellol unter gewissen Bedingungen in das Formiat über. Näheres hierüber siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Von anderen, in ätherischen Ölen aufgefundenen Alkoholen, die als aliphatische Verbindungen aufzufassen sind, sind folgende zu erwähnen:

Androl[1]) ist ein Alkohol genannt worden, der die gleiche Zusammensetzung hat wie Citronellol, und der den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum*) zu bedingen scheint. Außer an seinen Konstanten (Sdp. 197 bis 198°; d_{15^0} 0,858; α_D $-7^0 10'$; n_{D20^0} 1,44991) kann er durch das bei 42 bis 43° schmelzende Phenylurethan erkannt werden. Über die Konstitution ist nichts Näheres bekannt.

Uncineol, $C_{10}H_{18}O$, nennen Baker und Smith[2]) einen Alkohol, den sie in den über 197° siedenden Anteilen des Cajeputöls (von *Melaleuca uncinata*) gefunden haben. In reinem Zustande besteht der Alkohol aus schneeweißen Kristallnadeln vom Smp. 72,5°; $[\alpha]_D + 36,99^0$ in alkoholischer Lösung.

Ferner ist ein rosenartig riechender Alkohol in den um 230° siedenden Fraktionen des Wasserfenchelöls[3]) aufgefunden worden, der ein bei 87 bis 90° schmelzendes Phenylurethan liefert. Im Patchouliöl[4]) hat man ebenfalls einen Alkohol von rosenähnlichem Geruch nachgewiesen, über den aber keine eingehenderen Angaben vorliegen.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 94.
[2]) Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 41 (1907), 196.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 94.
[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 73.

Cyclische (aromatische) Alkohole.

Benzylalkohol.

$C_6H_5 \cdot CH_2OH$.

Dieser durch seine Anwendung in der Parfümerie wichtige Alkohol ist im freien Zustande im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl, Jasminöl, Nelkenöl und in den Cassieblütenölen (von *Acacia Farnesiana* und *Acacia Cavenia*) aufgefunden worden; möglicherweise kommt er auch in geringer Menge im Kirschlorbeeröl vor. Als Acetat findet er sich im Ylang-Ylangöl, Hyacinthenöl, Jasminöl und Gardeniaöl, als Benzoat im Tuberosenblütenöl, Ylang-Ylangöl, im Perubalsam und Tolubalsam, als Cinnamat im Storaxöl sowie in den beiden eben genannten Balsamen, als Salicylat im Ylang-Ylangöl und als Phenylessigsäureester im Neroliöl.

Man stellt ihn dar durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser und frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° oder durch längeres Kochen desselben mit Wasser oder Pottaschelösung. Auch kann man nach dem Vorschlag von Cannizzaro[1]) Benzylchlorid mit Kaliumacetat umsetzen und das entstandene Benzylacetat verseifen. Eine andere Gewinnungsmethode ist die Behandlung von Benzaldehyd mit Alkali, wobei dieser zur Hälfte oxydiert und zur Hälfte reduziert wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Benzaldehyd schüttelt man den abgeschiedenen Alkohol vor der Destillation mit Bisulfitlösung durch, man muß dann aber die zurückbleibende schweflige Säure mit Alkali auswaschen, da der Benzylalkohol sonst durch Einwirkung der sich bildenden Schwefelsäure zum großen Teil in Benzyläther übergeführt wird[2]).

Benzylalkohol ist eine farblose, frisch dargestellt, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft infolge von Oxydation Bittermandelölgeruch annimmt. Sdp. 205°; $d_{15°}$ 1,05; $n_{D20°}$ um 1,540. Er löst sich schon in etwa 35 Volumen Wasser, in 8 bis 9 Vol. 30-prozentigen und in 1,5 Vol. 50-prozentigen Alkohols. Alle übrigen Lösungsmittel lösen ihn in jedem Verhältnis. Da er, wie erwähnt, aus Benzylchlorid hergestellt werden kann, so ist bei der Prüfung auf Reinheit auch auf die Abwesenheit von

---

[1]) Liebigs Annalen 96 (1855), 246.

[2]) Meisenheimer, Berl. Berichte 41 (1908), 1420.

Chlorprodukten zu achten (vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Bei der Oxydation entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure. Charakteristische Derivate sind das bei 78° schmelzende Phenylurethan[1]) und die Phthalestersäure, Smp. 106 bis 107°[2]). Auch das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters (Smp. 176°)[3]) dürfte hierzu geeignet sein.

Phenyläthylalkohol.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Phenyläthylalkohol, der bei der Herstellung synthetischer ätherischer Öle Verwendung findet, ist als Bestandteil des Nadelöls der Aleppoföhre, des Rosenöls (besonders in getrockneten Rosenblättern) und des Neroliöls beobachtet worden. Im Rosen- und Neroliöl scheint er auch als Benzoesäure- und Phenylessigsäureester enthalten zu sein.

Künstlich kann er durch Reduktion von Phenylacetaldehyd mit Natriumamalgam[4]) oder nach einem Bouveault und Blanc patentierten Verfahren[5]) durch Reduktion von Phenylessigsäureestern mit Natrium und absolutem Alkohol dargestellt werden. Für ein nach letzterer Methode erhaltenes, durch die Chlorcalciumverbindung gereinigtes Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden:

Sdp. 220 bis 222° (740 mm), ca. 104° (12 mm), 93° (6 mm), $d_{15°}$ 1,0242, $n_{D20°}$ 1,53212.

Bei technischen Produkten liegen die beiden letzteren Werte nach den bisherigen Beobachtungen innerhalb folgender Grenzen:

$d_{15°}$ 1,023 bis 1,024, $n_{D20°}$ 1,532 bis 1,533.

Phenyläthylalkohol bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von äußerst mildem und schwachem Geruch, der mit der Zeit einen etwas honigartigen Charakter annimmt, infolge teilweiser Oxydation des Alkohols zu Phenylacetaldehyd. Er

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 27, Anm.

[2]) Ibidem Oktober 1903, 15.

[3]) Masson, Compt. rend. 149 (1909), 630.

[4]) Radziszewski, Berl. Berichte 9 (1876), 372.

[5]) D. R. P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. 136 (1903), 1676 und 137 (1903) 60.

ist leicht löslich in allen bekannten Lösungsmitteln; von 50-prozentigem Alkohol sind 2, von 30-prozentigem ca. 18 Vol. zur Lösung erforderlich, selbst Wasser löst ihn im Verhältnis von etwa 1:60. Seine ziemlich beträchtliche Löslichkeit in Wasser ist die Ursache, weshalb sich im Rosenöl nicht die dem Gehalt der Blätter entsprechende Menge Phenyläthylalkohol, sondern nur ein kleiner Bruchteil davon findet; die Hauptmenge des Alkohols geht in die Destillationswässer über und ist hieraus infolge der starken Verdünnung nicht durch Kohobation abzuscheiden.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vermag Phenyläthylalkohol eine feste Verbindung zu bilden, die zu seiner Reinigung benutzt werden kann. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Phenylacetaldehyd und Phenylessigsäure, daneben kann sich auch der bei 28° schmelzende Phenylessigsäureester bilden. Zum Nachweis des Phenyläthylalkohols eignen sich das Phenylurethan (Smp. 80°), das Diphenylurethan (Smp. 99 bis 100°) und die Phthalestersäure (Smp. 188 bis 189°).

Phenylpropylalkohol.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$.

Der normale Phenylpropylalkohol ist als Zimtsäureester in einigen Harzen und Balsamen nachgewiesen worden, so in der Sumatrabenzoe, im orientalischen und amerikanischen Storax und in dem oft fälschlich als weißen Perubalsam bezeichneten Hondurasbalsam. Wahrscheinlich ist auch sein Vorkommen als Cinnamat im Xanthorrhoeaharz und als Acetat im Cassiaöl.

Der aus den genannten Harzen und Balsamen abgeschiedene Phenylpropylalkohol ist stets von Zimtalkohol begleitet, von dem er durch Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden kann. Nach einem der Firma Schimmel & Co.[1]) patentierten Verfahren gelingt seine Reindarstellung durch Behandeln des Alkoholgemisches mit der gleichen Menge konzentrierter Ameisensäure in der Wärme, wobei der Zimtalkohol verharzt, während der Phenylpropylalkohol in das Formiat übergeht, das mit Wasserdampf übergetrieben und sodann verseift wird.

Auf synthetischem Wege erhält man den Phenylpropylalkohol durch Reduktion von Zimtalkohol mit Natriumamalgam bei

[1]) D. R. P. 116091. Vgl. Chem. Zentralbl. 1901, I. 69.

Gegenwart von viel Wasser[1]) oder nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc[2]) durch Reduktion von Zimtsäureester oder von Benzylacetessigester mit Natrium und absolutem Alkohol.

Phenylpropylalkohol ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem Geruch, der dem des Zimtalkohols etwas ähnlich ist und an gewisse Hyazinthenarten erinnert. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, außerdem löst er sich in jedem Verhältnis in 70-prozentigem Alkohol, ferner in 1,5 Vol. 60- und in ca. 3 Vol. 50-prozentigem Alkohol; in Wasser ist er noch nicht im Verhältnis 1:300 löslich. Von Konstanten geben Schimmel & Co. in dem oben erwähnten Patent folgende an:

Sdp. 235° resp. 119° (12 mm), $d_{15°}$ 1,007.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert er Hydrozimtsäure (Smp. 49°). Bequemer läßt er sich identifizieren durch das bei 47 bis 48° schmelzende Phenylurethan[3]).

Zimtalkohol.

$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$.

Der früher auch als Styron bezeichnete Zimtalkohol ist bisher in ätherischen Ölen nur im veresterten, nicht im freien Zustande aufgefunden worden. Als Acetat ist er im Cassiaöl, als Cinnamat (Styracin) besonders im Storax, ferner im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

Man stellt ihn gewöhnlich aus Storax durch Verseifen des darin enthaltenen Styracins dar. Auf synthetischem Wege kann man ihn erhalten durch Reduktion von Zimtaldehyddiacetat und Verseifen des entstandenen Zimtalkoholessigesters[4]).

Zimtalkohol bildet lange, feine, weiße Nadeln von hyazinthartigem Geruch. Sie schmelzen bei 33° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die bei 257,5° (758 mm) resp. 117° (5 mm) siedet. Sein spezifisches Gewicht liegt bei $\frac{35°}{15°}$ zwischen

---

[1]) Rügheimer, Liebigs Annalen 172 (1874), 123. Vgl. auch Hatton und Hodgkinson, Chem. News 43 (1881), 1930; Chem. Zentralbl. 1881, 407.

[2]) D. R. P. No. 164294.

[3]) Walbaum, Berl. Berichte 33 (1900), 2300, Anm.

[4]) Barbier u. Léser, Bull. Soc. chim. III. 33 (1905), 858.

1,01 und 1,03. In Wasser ist er schwer löslich (etwa 1:250), ebenso in Petroläther, in allen übrigen Lösungsmitteln löst er sich dagegen leicht. Von 30-prozentigem Alkohol sind etwa 50 bis 60 Vol., von 50-prozentigem 4 bis 5 Vol. und von 60-prozentigem ca. 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

Zimtalkohol liefert bei der Oxydation mit Platinschwarz Zimtaldehyd, bei stärkerer Oxydation Zimtsäure (Smp. 133°) und schließlich Benzaldehyd und Benzoesäure. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von viel Wasser kann er in Phenylpropylalkohol übergeführt werden.

Charakteristische Derivate sind das bei 90 bis 91,5° schmelzende Phenylurethan und das bei 97 bis 98° schmelzende Diphenylurethan[1]). Letzteres verdient hier insofern den Vorzug vor dem Phenylurethan, als es einen schärferen Schmelzpunkt hat.

Alicyclische (hydroaromatische) Alkohole.

Dihydrocuminalkohol.

Dieser Alkohol, dessen Konstitution noch nicht ganz feststeht, ist vor einiger Zeit im Laboratorium von Schimmel & Co.[2]) im Gingergrasöl gefunden worden, sowohl in freiem wie in verestertem Zustande und in beiden optischen Modifikationen.

Der Alkohol bildet ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigenartigem, an Linalool und Terpineol erinnerndem Geruch. Von Geraniol, seinem Begleiter im Gingergrasöl, läßt er sich nur schwierig trennen. Am besten gelingt die Isolierung, wenn man das Alkoholgemisch mit 2 Teilen 90-prozentiger Ameisensäure auf dem Wasserbade auf 80° anwärmt[3]), wobei nur das Geraniol zerstört wird. Walbaum und Hüthig[4]) geben für zwei so gereinigte Präparate folgende Konstanten an:

Sdp. 226 bis 227° (767 mm), 92 bis 93,5° (5 mm), d_{15° 0,9510, α_D —13°18′, n_{D20° 1,49629.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1910.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 53; Oktober 1904, 41; Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 71 (1905), 464.

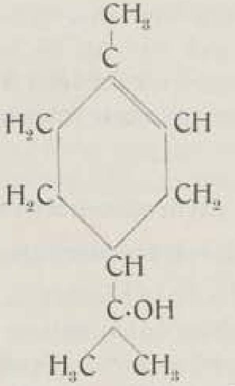
[3]) Stärkere Ameisensäure und höhere Temperatur sind zu vermeiden, da der Alkohol sonst unter Wasserabspaltung in Cymol übergeht; das findet auch in geringem Maße trotz der obigen Vorsichtsmaßregeln statt.

[4]) loc. cit. 466.

Sdp. 228 bis 229° (755 mm), 94 bis 96° (4 bis 5 mm), $d_{15°}$ 0,9536, $\alpha_D + 12°5'$, $n_{D20°}$ 1,49761.

Durch Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung entsteht ein Dihydrocuminaldehyd, $C_{10}H_{14}O$, woraus hervorgeht, daß der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ein Dihydrocuminalkohol ist. Da kein kristallinisches Derivat von ihm erhalten wurde, ist man zum Nachweis auf die Darstellung des Aldehyds angewiesen: Smp. des Semicarbazons 198 bis 198,5°.

α-Terpineol.



Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat (s. S. 401) entsteht das flüssige Terpineol des Handels, das nicht einheitlich, sondern ein Gemisch isomerer Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ ist, unter denen das bei 35° schmelzende α-Terpineol vorherrscht. Daneben sind noch nachgewiesen das bei 32° schmelzende β-Terpineol[1]) und das flüssige Terpinenol-1[2]).

In der Natur ist augenscheinlich nur das einheitliche feste, entweder optisch inaktive oder aktive α-Terpineol, dessen Konstitution durch die Arbeiten von Wallach[3]), Wagner[4]), Semmler und Tiemann[5]) aufgeklärt wurde, zu finden; obwohl

[1]) Stephan u. Helle, Berl. Berichte **35** (1902), 2147.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 218; **362** (1908), 269.

[3]) Liebigs Annalen **275** (1893), 103, 150; **277** (1893), 110; **291** (1896), 342. Berl. Berichte **28** (1895), 1773.

[4]) Berl. Berichte **27** (1894), 1652, 2273.

[5]) Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2189; Tiemann u. Semmler; ibidem **28** (1895), 1778; Tiemann u. Schmidt, ibidem 1781; Tiemann, ibidem **29** (1896), 2616.

flüssige Terpineole isoliert worden sind, so ist es dennoch sehr wahrscheinlich, daß auch diese in festem Zustande zu gewinnen sein werden.

Festes d-α-Terpineol ist beobachtet worden im Malabar-Cardamomenöl, süßen Pomeranzenöl, Petitgrainöl, Neroliöl, Cayenne- und linksdrehenden mexicanischen Linaloeöl und im Liebstockwurzelöl; im Malabar-Cardamomenöl kommt es wahrscheinlich größtenteils als Acetat vor, nur verestert ist es im Cypressenöl enthalten und zwar als Acetat und Valerianat (?); in flüssiger Form ist es aus Majoranöl abgeschieden worden.

Festes l-α-Terpineol wurde gefunden im Holzterpentinöl von *Pinus palustris*, Campheröl, Blätteröl von *Laurus Camphora*, im rechtsdrehenden mexicanischen Linaloeöl, Limettöl und Niaouliöl, in letzterem auch als Valerianat; in flüssigem Zustande wurde es isoliert aus dem canadischen Schlangenwurzelöl, dem Rindenöl von *Ocotea usambarensis* und frei und verestert aus Zittwersamenöl.

i-Terpineol ist in fester Form aus Cajeputöl, in dem es auch als Acetat vorkommt, abgeschieden worden; in flüssiger Form wurde es aus Muskatnußöl und Boldoblätteröl erhalten.

Außerdem finden sich Mitteilungen über das Vorkommen von Terpineol ohne nähere Angaben über die Drehung. Das gilt für folgende Öle: Kuromojiöl, Citronenöl, Öl von *Melaleuca uncinata* (?), Gardeniaöl, Baldrianöl (?), Kessowurzelöl und Erigeronöl. Wahrscheinlich ist es auch als Acetat im deutschen Kiefernadelöl enthalten.

Künstlich soll sich festes inaktives Terpineol vom Smp. 30 bis 32°, nach einer Angabe von Bouchardat und Voiry[1]), bei der Einwirkung ganz verdünnter Schwefelsäure auf Terpin bilden, es ist aber noch nicht festgestellt ob es sich hier um α- oder β-Terpineol handelt. Die Darstellung der festen optisch aktiven Modifikationen des α-Terpineols geschieht aus d- oder l-Limonenmonobromhydrat durch Kochen mit Silberoxyd oder Bleioxyd nach dem von Semmler[2]) angegebenen Verfahren, oder nach Wallach[3]) durch Schütteln von Limonenmonochlorhydrat mit verdünnter Kalilauge, oder durch Schütteln von Homonopinol

[1]) Compt. rend. **104** (1887), 996.
[2]) Berl. Berichte **28** (1895), 2189.
[3]) Liebigs Annalen **350** (1906), 154.

mit verdünnter Schwefelsäure[1]). Am einfachsten kann man sie als Acetate durch gleichzeitige Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure (s. bei Camphen, S. 320) auf die Limonene, oder Eisessig und Zinkchlorid auf die Pinene[2]) erhalten. Erwähnenswert ist ferner die Bildung optisch aktiver fester Terpineole aus Linalool durch Acetanhydrid oder Ameisensäure[3]), sowie festen inaktiven Terpineols aus Geraniol und Ameisensäure[4]).

Das feste inaktive α-Terpineol, das den charakteristischen Fliedergeruch des flüssigen nur in geringerem Maße besitzt und in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, hat folgende Eigenschaften:

Smp. 35°[5]), Sdp. 217 bis 218° (760 mm), 104 bis 105° (10 mm), $d_{15°}$ 0,935 bis 0,940, $n_{D20°}$ 1,48084[6]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet:

Smp. 35°, Sdp. 85° (3 mm), $d_{15°}$ (unterkühlt) 0,9386, $n_{D20°}$ 1,48268.

Für ein synthetisch aus Homonopinol durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes, stark aktives α-Terpineol fand Wallach[7]):

Smp. 37 bis 38°, Sdp. 218 bis 219°, $[\alpha]_D - 106°$ in 16,34-prozentiger ätherischer Lösung.

Die optische Aktivität ist schwankend; die höchsten beobachteten Ablenkungen für natürlich vorkommendes Terpineol sind für d-Terpineol aus Pomeranzenschalenöl $[\alpha]_D + 95°9'$[8]), für l-Terpineol aus Linaloeöl $[\alpha]_D - 27°20'$[9]). Die höchste Drehung zeigte ein künstlich dargestelltes l-Terpineol, nämlich $[\alpha]_D - 117,5°$[10]).

Für das flüssige Handelsprodukt, das nur zum Teil aus α-Terpineol besteht und außerdem noch β-Terpineol und Terpinenol-1

---

1) Liebigs Annalen **360** (1908), 98.

2) Ertschikowsky, Journ. russ. phys. chem. Ges. **28** (1896), 132. Nach Bull. Soc. chim. III. **16** (1896), 1584.

3) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 109.

4) Stephan, ibidem **60** (1899), 244.

5) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 104.

6) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **58** (1898), 110; **60** (1899), 244.

7) Liebigs Annalen **360** (1908), 89.

8) Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 530.

9) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 46.

10) Ertschikowsky, Journ. russ. phys. chem. Ges. **28** (1896), 132. Nach Bull. Soc. chim. III. **16** (1896), 1584.

enthält, wurden von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten folgende Konstanten ermittelt:

Sdp. 217 bis 219°, $d_{15°}$ 0,935 bis 0,940, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,481 bis 1,484, löslich in ca. 9 Vol. 50-prozentigen, 3 bis 5 Vol. 60- und ca. 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols. Mit Petroläther soll es sich in jedem Verhältnis klar mischen, d. h. es soll frei von Wasser sein.

In chemischer Hinsicht verhalten sich die inaktive wie aktive Modifikation des α-Terpineols völlig gleich; die Derivate sind allerdings teilweise verschieden:

	Inaktive Form.	Aktive Form.
Schmelzpunkt	35°	37 bis 38°
Nitrosochlorid	112 bis 113°	107 „ 108°
Nitrolpiperidin	159 „ 160°	151 „ 152°
Methoäthylheptanonolid	64°	46 „ 47°

α-Terpineol ist ein tertiärer, ungesättigter Alkohol, der mit Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftetroxyd und Nitrosylchlorid Additionsprodukte liefert, von denen das mit der letztgenannten Verbindung erhaltene sowie die durch Umsetzung mit Basen daraus entstehenden Nitrolamine zur Charakterisierung sehr geeignet sind (s. S. 397).

Das flüssige Dibromid gibt bei Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein öliges Tribromid, aus dem durch weitere Bromierung das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid entsteht.

Durch die Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden Dipentendihalogenderivate, von denen das beim Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure sich bildende Dijodhydrat $C_{10}H_{18}J_2$ (Smp. 77 bis 78°) mit zum Nachweis von Terpineol benutzt werden kann[1]). Gegen Mineralsäuren und auch einige organische Säuren ist der Alkohol ziemlich unbeständig; während er beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht[2]), wird ihm beim Kochen damit unter Bildung von Terpinen, neben wenig Dipenten und Cineol, Wasser entzogen. Ähnlich wirken Kaliumbisulfat, das hauptsächlich Dipenten, ferner Phosphorsäure, die neben geringen Mengen Terpinen und Cineol hauptsächlich Terpinolen, und Oxalsäure, die ebenfalls Terpinolen liefert[3]). Auch Essigsäure-

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 265.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **28** (1895), 1781.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 104; Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 447.

anhydrid wirkt, namentlich beim Erwärmen, wasserentziehend unter Bildung von Dipenten, so daß es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht möglich ist, durch Kochen damit Terpineol quantitativ zu verestern[1]). Näheres über Terpinylacetat siehe im Kapitel Ester.

Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung geht Terpineol zunächst in einen mehrwertigen Alkohol $C_{10}H_{20}O_3$, 1,2,8-Trioxymenthan (Smp. der inaktiven Verbindung 122°) über, aus dem durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ein Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$ (Smp. der aktiven Verbindung 46 bis 47°, der inaktiven 64°) entsteht, dessen Studium die Ermittelung der oben angegebenen Konstitution des Terpineols, die danach als die eines Δ^1-Terpen-8-ols angenommen wird, wesentlich gefördert hat. Bei energischer Oxydation des Terpineols sowohl, als auch des Ketolactons mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure bilden sich Terpenyl- und Terebinsäure[2]).

Besonderes Interesse bietet das Terpineol insofern, als es durch das Tribromid und das Nitrosochlorid hindurch in Derivate des Carvons übergeführt werden kann[3]).

Die Hydroxylgruppe des Terpineols reagiert mit Phenylisocyanat, wenn beide Verbindungen gemischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden; manchmal scheiden sich zunächst Kristalle von Diphenylharnstoff ab, von denen man das flüssig gebliebene Gemisch durch Aufnehmen mit kaltem wasserfreiem Äther oder besser mit leicht siedendem Petroläther befreien kann. Nach vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Urethan in feinen Nadeln aus; aus Alkohol umkristallisiert, besitzt die inaktive Verbindung den Smp. 113°[4]). Die aus optisch aktivem Terpineol gewonnene Verbindung ist ebenfalls optisch aktiv. Auch das bei 147 bis 148° schmelzende α-Naphthylurethan[5]) kann man zur Identifizierung benutzen; besonders geeignet dazu erweist sich das Nitrosochlorid.

---

[1]) Ginsberg, Journ. russ. phys. chem. Ges. **29** (1897), 249. Nach Chem. Zentralbl. **1897**, II. 417; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1897**, 69. Vgl. auch im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Acetylierung.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 117, 120; **291** (1896), 345; Berl. Berichte **28** (1895), 1775; Tiemann u. Mahla, Berl. Berichte **29** (1896), 928; Tiemann, ibidem 2616.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **281** (1894), 140; **291** (1896), 346.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 104.

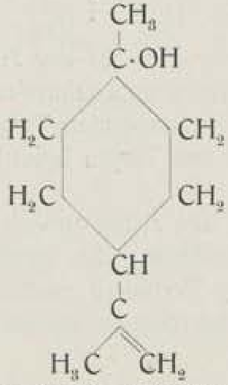
[5]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 33.

Die Darstellung des Nitrosochlorids erfolgt nach Wallach[1]) in der Weise, daß man zu einer Lösung von 15 g Terpineol in 15 ccm Eisessig 11 ccm Äthylnitrit und nach starkem Abkühlen in einer Kältemischung unter Umschütteln und tropfenweise eine Auflösung von 6 ccm Salzsäure im gleichen Vol. Eisessig zugibt; nach beendeter Reaktion fällt man durch Eiswasser das gebildete Nitrosochlorid aus, das sich ölig abscheidet, aber bald kristallinisch erstarrt. Das feste Produkt kann durch Umkristallisieren aus heißem Essigäther oder Methylalkohol gereinigt werden und schmilzt dann bei 112 bis 113°. Die aktive Verbindung schmilzt bei 107 bis 108°.

Durch Umsetzung mit Piperidin in alkoholischer Lösung entsteht aus dem Nitrosochlorid das Terpineolnitrolpiperidin, $C_{10}H_{17}(OH)NONC_5H_{10}$, das in Äther schwer löslich ist und aus heißem Methylalkohol in Nadeln vom Smp. 159 bis 160° kristallisiert. Diese Angabe Wallachs bezieht sich auf ein aus optisch inaktivem Terpineol gewonnenes Präparat; das Nitrolpiperidin aus aktivem Ausgangsmaterial schmilzt einige Grade niedriger, nämlich bei 151 bis 152°[2]).

Mit Anilin bildet sich in gleicher Weise das Terpineolnitrolanilin vom Smp. 155 bis 156°.

β-Terpineol.



Wie schon bei α-Terpineol erwähnt wurde, ensteht β-Terpineol neben α-Terpineol bei der Einwirkung von verdünnten Säuren

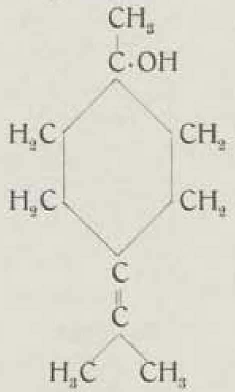
[1]) Liebigs Annalen **277** (1893), 120; **360** (1908), 90.

[2]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober **1897**, 9; Wallach, Liebigs Annalen **360** (1908), 90.

auf Terpinhydrat. In ätherischen Ölen hat man es bisher noch nicht nachweisen können. Es ist in seiner inaktiven Form von Schimmel & Co.[1]) aus den bei 212 bis 215° siedenden Fraktionen des Handelsterpineols durch Ausfrieren erhalten worden und bildet bei 32 bis 33° schmelzende Nadeln: Sdp. 209 bis 210° (752 mm), $d_{15°}$ 0,923 (in überschmolzenem Zustande), $n_{D20°}$ 1,47470.

Von Derivaten seien hier erwähnt das Nitrosochlorid (Smp. 103°)[2]), das Nitrolpiperidin (Smp. 108°), das Nitrolanilin (Smp. 110°) und das Phenylurethan (Smp. 85°). Durch Oxydation des β-Terpineols mit Permanganat entsteht ein Trioxyterpan vom Smp. 118°.

γ-Terpineol.



γ-Terpineol ist noch nicht in der Natur gefunden worden. v. Baeyer[3]) erhielt es durch Reduktion des durch Bromierung von Dipentendihydrobromid entstehenden Tribrom-1,4,8-terpans.

Ferner entsteht es aus Terpin beim Erhitzen mit Oxalsäure oder Phosphorsäure[4]).

γ-Terpineol bildet, aus Äther umkristallisiert, dicke, bei 69 bis 70° schmelzende Prismen, die einen angenehmen Fliedergeruch besitzen. Um γ-Terpineol nachzuweisen, kann man es in das Acetat überführen, dessen blaues Nitrosochlorid bei 82° schmilzt.

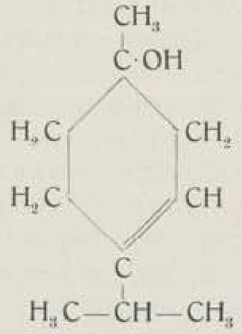
[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 79; Stephan u. Helle, Berl. Berichte **35** (1902), 2147.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **345** (1903), 128; Vgl. auch Wallach, Terpene u. Campher, S. 333.

[3]) Berl. Berichte **27** (1894), 443.

[4]) Ibidem 715.

Terpinenol-1.

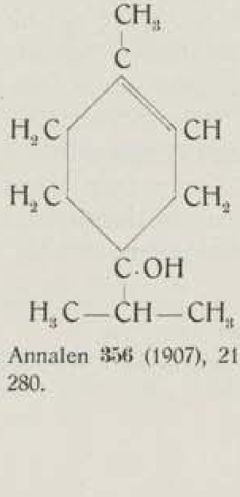


Auch dieser Alkohol ist bisher noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Von Interesse ist sein Vorkommen im Vorlauf des flüssigen Handelsterpineols[1]). Synthetisch wurde er von Wallach[2]) aus $\triangle^3$-Isopropylhexenon dargestellt.

Sdp. 208 bis 210°, $d_{18°}$ 0,9265, $n_{D18°}$ 1,4781[1]).

Mit Halogenwasserstoffsäuren geht der Alkohol in Terpinenderivate über und durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in 1, 3, 4 Trioxyterpan vom Smp. 120 bis 121°, aus dem durch weitere Oxydation α,α'-Dioxymethylisopropyladipinsäure vom Smp. 189° und durch Erwärmen mit Säuren ein Gemisch von p-Cymol und $\triangle^1$-Menthenon (Semicarbazon Smp. 224 bis 225°) entstehen. Diese Verbindungen können auch zum Nachweis des Alkohols herangezogen werden.

Terpinenol-4.



[1]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 218.

[2]) Ibidem **362** (1908), 280.

Dieser in seinem Bau und seinen Eigenschaften dem α-Terpineol sehr ähnliche Alkohol leitet sich vom Terpinen ab. Er ist erst in den letzten Jahren entdeckt und in der Natur im Wacholderbeeröl, Ceylon-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Majoranöl und Zittwersamenöl aufgefunden worden. Synthetisch kann er in aktiver Form durch Schütteln von Sabinen, Sabinenhydrat und Thujen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden[1]), in inaktiver Form entsteht er, wie bereits S. 336 erwähnt wurde, durch Schütteln von Terpinendichlorhydrat mit verdünnter Kalilauge.

Die Eigenschaften der aktiven Verbindung sind:

Sdp. 209 bis 212°, d_{19° 0,9265, $\alpha_D + 25° 4'$, n_{D19° 1,4785[2]).

Für die inaktive Verbindung wurde ermittelt:

Sdp. 212 bis 214°, d 0,9290, n_D 1,4803[3]).

Der Alkohol ist nur in flüssiger Form bekannt. Sein Geruch ist weniger angenehm als der des Terpineols. Bei Behandlung mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung entstehen die entsprechenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Bildung von Terpinenterpin, Smp. 137°. Da diese Hydratation erheblich schwieriger erfolgt als die von Terpineol zu Terpinhydrat, so können auf diesem Wege beide Alkohole getrennt werden.

Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung liefert das Δ^4-Terpinenol in der Hauptsache 1,2,4-Trioxyterpan, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, $[\alpha]_D$ ca. 21,5°, das kristallwasserhaltig bei 116 bis 117°, wasserfrei bei 128 bis 129° schmilzt. Diese Verbindung spaltet sich bei der Destillation mit Salzsäure in Carvenon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201°), neben wenig Cymol; bei der weiteren Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entsteht ein Gemenge von aktiver und inaktiver α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure, $C_{10}H_{18}O_6$, Smp. 205 bis 206° resp. 188 bis 189°, die leicht in mit Wasserdampf flüchtige Dilactone übergehen, die bei 63 bis 64° resp. 72 bis 73° schmelzen. Durch energische Oxydation kann die Dioxysäure zu ω-Dimethylacetonylaceton (Smp. des Dioxims 137°, des Semicarbazons 201 bis 202°) abgebaut werden.

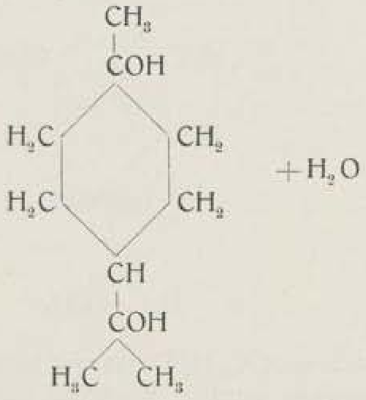
---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 215; **360** (1908), 94, 97; **362** (1908), 279; Berl. Berichte **40** (1907), 594.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 215.

[3]) Ibidem **350** (1906), 155.

Terpinhydrat.



Terpinhydrat ist für die Theorie und Geschichte der Terpenchemie eine wichtige Verbindung, der auch technisch als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Terpineols eine große Bedeutung zukommt (vgl. S. 392). Es bildet sich leicht aus Terpentinöl beim Stehen mit säurehaltigem Wasser und ist durch eine große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, weshalb es schon früh beobachtet wurde. Nach älteren Angaben soll Terpinhydrat im Cardamomen- und Basilicumöl vorkommen, jedoch liegen hierüber Beobachtungen aus neuerer Zeit nicht vor. Jedenfalls ist das Terpinhydrat nicht von vornherein im Öle vorhanden gewesen, sondern hat sich erst bei längerer Aufbewahrung gebildet.

Terpinhydrat schmilzt bei 116 bis 117°. Beim Erhitzen gibt es Wasser ab, unter Bildung von wasserfreiem Terpin: Smp. 104 bis 105°, Sdp. 258° (korr.)[1]).

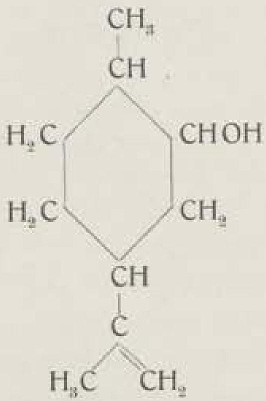
Terpin existiert in zwei raumisomeren Formen, die zueinander im Verhältnis der cis- und trans-Isomerie stehen; nur cis-Terpin ist befähigt ein Hydrat zu bilden[2]).

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 248.

[2]) Baeyer, Berl. Berichte **26** (1893), 2865.

Dihydrocarveol.



Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, ist erst in neuerer Zeit im Kümmelöl[1]) nachgewiesen worden. Künstlich hatte man es schon längst dargestellt, so aus Carvon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, oder durch Reduktion von Carvoxim, wobei das gebildete Dihydrocarvylamin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Dihydrocarveol liefert.

Dihydrocarveol ist eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 224°, $d_{22°}$ 0,935, n_D 1,48506 (für Dihydrocarveol aus Dihydrocarvylamin)[2]).

Sdp. 112° (14 mm), 224 bis 225° (gew. Druck), $d_{20°}$ 0,927, n_D 1,48168 (für Dihydrocarveol aus Carvon)[3]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an einem aus Kümmelöl isolierten Dihydrocarveol folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 100 bis 102° (7 bis 8 mm), $d_{15°}$ 0,9368, $\alpha_D - 6°14'$, $n_{D20°}$ 1,48364[4]).

Dihydrocarveol ist in demselben Sinne aktiv wie das zur Darstellung verwendete Carvon.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

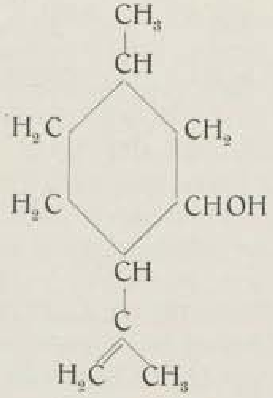
[2]) Wallach, Berl. Berichte 24 (1891), 3990.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 111.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 51.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig[1]) entsteht Dihydrocarvon (Sdp. 221 bis 222°; $d_{19°}$ 0,928; n_D 1,47174). Das Dihydrocarvon aus d-Dihydrocarveol ist linksdrehend, das aus l-Dihydrocarveol ist rechtsdrehend. Das zugehörige aktive Dihydrocarvoxim schmilzt bei 88 bis 89°, das inaktive bei 115 bis 116°. Diese Oxydation kann zur Charakterisierung des Dihydrocarveols herangezogen werden; außerdem ist zum Nachweis das Phenylurethan brauchbar. Die aktive Form schmilzt bei 87°, die inaktive bei 93°[2]).

Isopulegol.



Isopulegol, $C_{10}H_{18}O$, ist noch nicht in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Es entsteht aus Citronellal bei dessen Behandlung mit Säuren Hierauf dürfte wohl eine Beobachtung von Schimmel & Co.[3]), daß sich bei der Destillation des Öls von *Barosma pulchellum* der Geruch nach Isopulegol bemerkbar machte, zurückzuführen sein.

Isopulegol siedet bei 91° (13 mm); $d_{17,5°}$ 0,9154, α_D —2°40′, n_D 1,47292[4]).

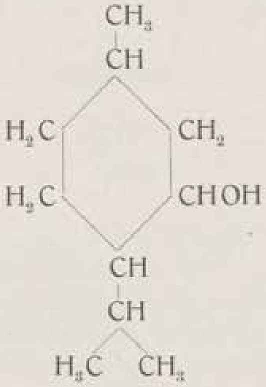
Das Acetat siedet bei 104 bis 105° (10 mm)[5]).

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 115.
[2]) Wallach, ibidem 112.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 98.
[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 914.
[5]) Barbier u. Léser, Compt. rend. **124** (1897), 1309.

Um den Alkohol nachzuweisen, oxydiert man ihn zu Isopulegon[1]) und charakterisiert dieses Keton durch das Oxim (Smp. der aktiven Verbindung ca. 121°, der inaktiven ca. 140°) oder das Semicarbazon (Smp. der aktiven Verbindung 172 bis 173°, der inaktiven 182 bis 183°).

Menthol.



Menthol (Pfefferminzcampher), $C_{10}H_{20}O$, findet sich in der linksdrehenden Modifikation als Hauptbestandteil der Pfefferminzöle; auch das Öl von *Hyptis suaveolens* besteht zum großen Teil aus Menthol, dessen Drehungsrichtung aber noch nicht festgestellt worden ist. Aus Pfefferminzöl scheidet sich Menthol beim Abkühlen in Kristallen aus, bei hohem Mentholgehalt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Im Pfefferminzöl ist Menthol außerdem als Acetat und Isovalerianat enthalten sowie als Ester einer Säure $C_8H_{12}O_2$. Künstlich erhält man Menthol durch Reduktion des Menthons und Pulegons[2]) und zwar entsteht bei Überschuß an nascierendem Wasserstoff aus Menthon nur Menthol; bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, bildet sich nebenher Menthopinakon. l- und d-Menthon geben nach beiden Verfahren, auch bei Änderung der Temperatur, ein stark linksdrehendes Mentholgemisch, aus dem sich l-Menthol, Smp. 43,5°,

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 251.

[2]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen **262** (1891), 30, 32.

außerdem aber schwach rechtsdrehendes Isomenthol, $[\alpha]_D + 2^\circ$, Smp. 78 bis 81°, abscheiden läßt[1]).

Menthol kristallisiert in farblosen, dem hexagonalen System angehörenden Nadeln oder Säulen. Es ist durch starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack ausgezeichnet.

Seine physikalischen Konstanten werden wie folgt angegeben:

Smp. 42°, Sdp. 211,5° (736 mm)[2]).

Smp. 42,3°, Sdp. 212,5° (korr., 742 mm), $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 0,890 für festes, $d_{4^\circ}^{44,6^\circ}$ 0,8810 für geschmolzenes, $[\alpha]_{D16^\circ} - 49,86^\circ$ ebenfalls für geschmolzenes Menthol[3]).

Sdp. 215,5° (758 mm), $\alpha_{D31^\circ} - 43^\circ 45'$ für Menthol in überschmolzenem Zustande[4]).

Smp. 43°, $[\alpha]_{D20^\circ} - 49,35^\circ$ (in 20-prozentiger alkoh. Lösung), $-50,59^\circ$ (in 10-prozentiger alkoh. Lösung)[5]), n_{C13° 1,4479[6]).

Nach neueren Beobachtungen liegt der Schmelzpunkt des ganz reinen Menthols zwischen 43,5 und 44,5°.

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol, der durch Wasserentziehung mit Kaliumbisulfat, Chlorzink usw. in der Hauptsache in den Kohlenwasserstoff Δ^3-p-Menthen, $C_{10}H_{18}$, übergeht. Die durch Ersatz des Hydroxyls durch Halogen entstehenden Verbindungen sind flüssig und wenig charakteristisch. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$[7]), bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch das zugehörige linksdrehende Keton $C_{10}H_{18}O$ Menthon[8]). Bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel erhält man dieselben Verbindungen, die auch bei der Oxydation des Menthons auftreten, die Ketomenthylsäure und die bei 88 bis 89° schmelzende β-Methyladipinsäure. Nach diesen bei der Oxydation erhaltenen Ergebnissen hat man dem Menthol die obenstehende Formel gegeben, die durch die von Jünger und Klages[9]) be-

[1]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 19, 30.

[2]) Arth, Annal. de Chim. et Phys. VI. 7 (1886), 438.

[3]) Long, Chem. Zentralbl. 1892, II. 525.

[4]) Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 647, 653.

[5]) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 327; Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 15.

[6]) Brühl, Berl. Berichte 21 (1888), 457, Tabelle.

[7]) Berkenheim, Berl. Berichte 25 (1892), 688.

[8]) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.

[9]) Berl. Berichte 29 (1896), 314.

wirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol bestätigt worden ist. Daß Menthol durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250 bis 280° Cymol liefert, hatte schon früher Brühl gefunden[1]).

Von Estern des Menthols sind eine große Anzahl dargestellt worden. Das oben erwähnte Acetat und das Isovalerianat sind später im Abschnitt „Ester" näher beschrieben. Betreffs anderer Ester sei auf eine Abhandlung Tschugaeffs[2]) verwiesen, der besonders auch das Drehungsvermögen berücksichtigte.

Mit Chloral gibt Menthol nach einer Mitteilung Monteils[3]) zwei flüssige Verbindungen, Chloralmono- und -dimenthol. Beide entstehen durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der Komponenten.

Menthol zu identifizieren dürfte bei seinen besonderen physikalischen Eigenschaften kaum Schwierigkeiten bieten; sonst kann man zu diesem Zwecke das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Menthylphenylurethan benutzen. Diese zuerst von Leuckart dargestellte Verbindung schmilzt bei 111 bis 112° und ist in demselben Sinne optisch aktiv wie das Ausgangsmaterial; durch Erhitzen mit Natriumäthylat ist sie zerlegbar, doch findet dabei Inaktivierung des Menthols statt[4]).

Weitere Derivate, durch die sich Menthol leicht charakterisieren läßt, sind das durch Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid entstehende Menthylbenzoat, das im Wasserdampfstrome schwer flüchtig ist und bei 54,5° schmilzt[5]), der Oxalsäuredimenthylester vom Smp. 67 bis 68°, der Bernsteinsäuredimenthylester, Smp. 62°, der Phthalsäuremonomenthylester vom Smp. 110° und der Phthalsäuredimenthylester vom Smp. 133°.

Ein Gemisch von Menthol und Menthon kann in der Weise getrennt werden, daß man letzteres oximiert und das gebildete Menthonoxim durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung entfernt[6]).

---

[1]) Berl. Berichte **24** (1891), 3374.

[2]) Berl. Berichte **31** (1898), 364.

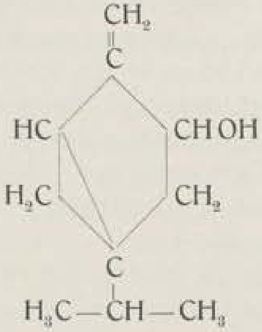
[3]) l'Union Pharm. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **46** (1908), 272.

[4]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 29.

[5]) Beckmann, Liebigs Annalen **262** (1891), 31; Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 16.

[6]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 17.

Sabinol.



Sabinol, $C_{10}H_{16}O$, ist im Sadebaumöl teils frei, teils als Acetat enthalten; wahrscheinlich kommt es auch im Cypressenöl vor.

Die Konstanten des aus Sadebaumöl isolierten Sabinols sind:

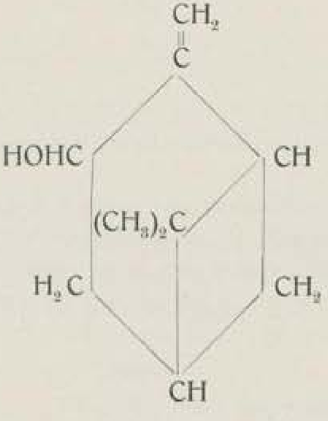
Sdp. 210 bis 213°, 105 bis 107° (20 mm)[1];

Semmler[2]) gibt an: $d_{20°}$ 0,9432, n_D 1,488.

Durch Oxydation mit Permanganat in verdünnter Lösung bildet sich Sabinolglycerin (Smp. 152 bis 153°), aus dem bei weiterer Oxydation α-Tanacetogendicarbonsäure entsteht (Smp. 140°). Diese Reaktion kann zum Nachweis des Sabinols dienen.

Im allgemeinen sind die Derivate dieses Alkohols noch wenig untersucht.

Pinocarveol.



[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 40.

[2]) Berl. Berichte 33 (1900), 1459.

Dieser bicyclische Alkohol, dessen Konstitution vielleicht durch obenstehende Formel zum Ausdruck kommt, ist höchst wahrscheinlich im Nachlaufe des Öles von *Eucalyptus Globulus* enthalten[1]). Künstlich kann er aus Pinylaminacetat oder -nitrat durch Umsetzung mit salpetriger Säure dargestellt werden[2]).

Für den aus Eucalyptusöl isolierten Alkohol gibt Wallach (loc. cit.) folgende Konstanten an:

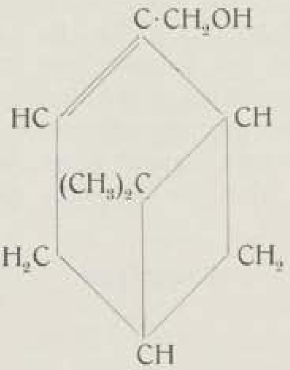
Sdp. 92° (12 mm), $d_{20°}$ 0,9745, $n_{D20°}$ 1,49630;

für künstliches Pinocarveol:

Sdp. 215 bis 218°, $d_{22°}$ 0,978, $n_{D22°}$ 1,49787.

Zum Nachweis eignet sich das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 84° (ein kleiner Teil schmilzt bei 95°).

Myrtenol.



Myrtenol, $C_{10}H_{16}O$, nennen v. Soden und Elze[3]) einen Alkohol, den sie, hauptsächlich als Essigester, im Myrtenöl gefunden haben.

Er bildet einen bei 116° schmelzenden sauren Phthalester, aus dem man den Alkohol als farbloses Öl von Myrtengeruch wiedergewinnen kann. Die Konstanten sind:

Sdp. 220 bis 221° (751 mm), 79,5 bis 80° (3,5 mm), $d_{15°}$ 0,985, $\alpha_D + 49° 25'$.

---

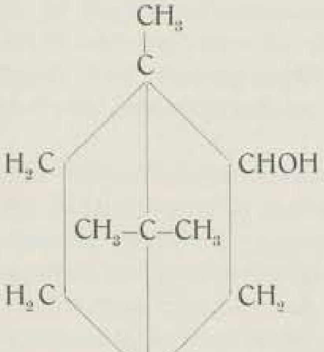
1) Wallach, Liebigs Annalen **346** (1906), 227.
2) Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 149.
3) Chem. Ztg. **29** (1905), 1031.

Das Myrtenol ist von Semmler und Bartelt[1]) näher untersucht worden, wobei sie folgende Eigenschaften feststellten:

Sdp. 222 bis 224°, 102,5 (9 mm), $d_{20°}$ 0,9763, $\alpha_D + 45°45'$, n_D 1,49668.

Mit Phosphorpentachlorid wurde ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ gewonnen, das bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium Pinen lieferte. Auf Grund dieser Tatsache stellten Semmler und Bartelt für Myrtenol die oben mitgeteilte Formel auf. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Myrtenal, $C_{10}H_{14}O$ (Sdp. 87 bis 90° bei 10 mm; $d_{20°}$ 0,9876; n_D 1,50420), der durch ein bei etwa 230° schmelzendes Semicarbazon und ein Oxim vom Smp. 71 bis 72° gekennzeichnet ist. Um Myrtenol zu charakterisieren, kann die Überführung in die Phthalestersäure (Smp. 114 bis 115°) sowie die Oxydation zu Myrtenal dienen.

Borneol.



Borneol, $C_{10}H_{18}O$, kommt frei in beiden optisch aktiven Modifikationen, verestert meist nur in der linksdrehenden vor. Der von *Dryobalanops Camphora* stammende Borneo-Campher besteht aus d-Borneol, während der Ngai-Campher (oder *Ngai-fên*)[2]) von *Blumea balsamifera* ganz oder teilweise aus der linksdrehenden Modifikation besteht.

[1]) Berl. Berichte 40 (1907), 1363.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 74; April 1909, 149.

d-Borneol ist außerdem gefunden worden im Siam-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Lavendelöl, Rosmarinöl und Spiköl; l-Borneol im Knospenöl von *Pinus maritima*, Thujaöl, Citronellöl, canadischen Schlangenwurzelöl, Corianderöl, Yellow Pineöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl und Mutterkrautöl. Auch wird über das Vorkommen des Borneols noch öfters berichtet, ohne daß die Drehungsrichtung angegeben ist. So im Lärchennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea rubens*, Cedernblätteröl, Ingweröl, Öl von *Piper camphoriferum*, Campheröl, Zimtwurzelöl, Salbeiöl, Thymianöl, Goldrutenöl und Edelschafgarbenöl.

Verestert, und zwar als Acetat, kommt Borneol vor im Edeltannennadelöl, Edeltannenzapfenöl (?), Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Hemlocktannennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea canadensis* und *P. rubens*, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Larix americana*, Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis*, Schwarzfichtennadelöl, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Lärchennadelöl (?), Nadelöl von *Callitris glauca*, Corianderöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus*, Baldrianöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl, als Butyrat im Baldrianöl und als Isovalerianat im Baldrianöl und Kessowurzelöl.

Künstlich läßt sich Borneol aus d- oder l-Campher durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung[1]) oder in indifferenten Lösungsmitteln[2]) erhalten; das so dargestellte Borneol ist jedoch niemals rein, sondern ein Gemisch von Borneol und Isoborneol, einem dem Borneol wahrscheinlich stereoisomeren Alkohol, und zwar bildet sich in alkoholischer Lösung weniger Isoborneol als bei Verwendung indifferenter Lösungsmittel; im letzteren Falle erhält man nebenher noch etwa 5 Prozent Campherpinakon[3]). Aus dem Gemisch der beiden Borneole läßt sich aber dennoch reines Borneol abscheiden, wenn man es acetyliert oder benzoyliert und das sich beim Abkühlen ausscheidende kristallisierte Bornylacetat resp. -benzoat verseift. Auch aus dem Pinen (Terpentinöl) kann Borneol erhalten werden, entweder als Ester durch Erhitzen mit Säuren z. B. Benzoesäure, Oxalsäure,

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 225.

[2]) Beckmann, Berl. Berichte **21** (1888), Ref. 321.

[3]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 36.

oder durch Überführen in Bornylchlorid und weitere Umwandlung dieser Verbindung direkt in Borneol oder in Campher und Isoborneol (s. u. Camphen).

Reines Borneol bildet, aus Ligroin kristallisiert, glänzende Blättchen oder Tafeln, die dem hexagonalen System angehören[1]). Es besitzt einen dem Campher etwas ähnlichen, an Ambra erinnernden Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 203 bis 204° (bei isoborneolhaltigen Präparaten bei 206 bis 208°), der Siedepunkt bei 212°. Wie Campher, so ist auch Borneol schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, aber nicht in dem Maße wie jener. Das spez. Gewicht des d-Borneols wird von Plowman[2]) zu 1,011, für l-Borneol zu 1,02 angegeben.

Das Drehungsvermögen des d-Borneols fand Beckmann[3]) zu + 37,44°; in Übereinstimmung damit stehen die Angaben von Haller[4]), welcher für den aus dem kristallisierten Acetat wiedergewonnenen Alkohol $[\alpha]_D$ + 37,63° ermittelte. Natürliches l-Borneol besitzt nach Beckmann $[\alpha]_D$ — 37,74°[3]), nach Haller $[\alpha]_D$ — 37,77°[4]); ein etwas höheres Drehungsvermögen, nämlich $[\alpha]_D$ — 39°25′, wurde für das unter dem Namen *Ngai-fên* vorkommende l-Borneol beobachtet[5]). Meist ist das in den ätherischen Ölen enthaltene Borneol aber mehr oder weniger racemisiert.

Die rechts- und die linksdrehende Modifikation des Borneols verhalten sich chemisch völlig gleich. Borneol ist zwar ein gesättigter Alkohol, dennoch bildet er lose Additionsprodukte mit Brom und Halogenwasserstoff[6]), die sich aber nicht zur Charakterisierung eignen; andererseits können aber durch Einwirkung von Halogenwasserstoff, besser von Halogenphosphor, auch die entsprechenden Bornylhalogenide erhalten werden, die man aber zweckmäßiger aus Pinen gewinnt. Als sekundärer Alkohol geht Borneol bei der Oxydation zunächst in das zugehörige Keton $C_{10}H_{16}O$, Campher, über; ein Drehungswechsel findet dabei nicht

[1]) Traube, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 3.

[2]) Pharmaceutical Journal **33** (1874), 711.

[3]) Liebigs Annalen **250** (1889), 353; Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 33.

[4]) Compt. rend. **109** (1889), 30; s. auch Haller, Compt. rend. **112** (1891), 143, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Rotationsvermögen.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1895**, 74.

[6]) Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 226.

statt. Bei Verwendung von stark wirkenden oder sauren Oxydationsmitteln können auch Oxydationsprodukte des Camphers, wie Camphersäure etc., oder Oxydationsprodukte des Camphens auftreten. Gegen wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink und verdünnte Schwefelsäure, ist Borneol sehr beständig[1]), es unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem ihm isomeren Isoborneol; führt man es durch Phosphorpentachlorid in Bornylchlorid über und entzieht diesem durch Kochen mit Anilin Salzsäure, so entsteht Camphen.

Aus Borneol sind zahlreiche Äther und Ester dargestellt, die zum Teil kristallisieren und zur Charakterisierung verwertet werden können. Das Formiat, Acetat, Valerianat und Benzoat sind im Abschnitt „Ester" beschrieben.

Durch Erhitzen von Borneol mit Kali auf 250 bis 280° erreichte Guerbet[2]) eine fast vollständige direkte Überführung in Camphol und Isocampholsäure.

Zum Nachweis des Borneols in ätherischen Ölen benutzt man die bei ca. 205 bis 215° siedende Fraktion, aus der sich das Borneol häufig schon beim Abkühlen ausscheidet.

Zur Charakterisierung dient das durch Einwirkung von Carbanil entstehende Bornylphenylurethan, das bei 138 bis 139° schmilzt[3]) und in demselben Sinne optisch aktiv ist wie das Borneol, aus dem es dargestellt wurde; ferner sind das bei 29° schmelzende Acetat, sowie die durch Vereinigung von Borneol mit Chloral und Bromal entstehenden Additionsprodukte, von denen das des Chlorals bei 55 bis 56°[4]), das des Bromals bei 105 bis 106°[5]) schmilzt, zum Nachweis des Borneols zu benutzen. Schließlich kann man auch Borneol durch Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung in Campher überführen und diesen durch sein Oxim, Smp. 118 bis 119°, identifizieren.

Hin und wieder kommt man in die Lage, ein Gemisch von Borneol und Campher trennen zu müssen. In diesem Falle führt

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 8.

[2]) Compt. rend. **147** (1908), 70; **148** (1909), 98.

[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 5.

[4]) Haller, Compt. rend. **112** (1891), 145.

[5]) Minguin, Compt. rend. **116** (1893), 889; Bertram u. Walbaum geben loc. cit. 98 bis 99° an.

man nach einem von Haller[1]) angegebenen Verfahren durch Erwärmen des Gemisches mit Bernsteinsäureanhydrid das Borneol in den sauren Bernsteinsäureester über, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und somit leicht vom Campher getrennt werden kann; an Stelle von Bernsteinsäureanhydrid läßt sich auch Phthalsäureanhydrid verwerten. Die beim Erhitzen mit Benzoesäure- oder Stearinsäureanhydrid entstehenden Ester des Borneols sind schwer flüchtig und können durch Destillation mit Wasserdampf von Campher befreit werden. Man kann aber auch den Campher in sein Oxim überführen und dieses dem Gemisch durch Schütteln mit etwa 25-prozentiger Schwefelsäure entziehen.

Zur quantitativen Borneolbestimmung kann man die — möglichst konzentrierte — Lösung des Gemisches in einem geeigneten Lösungsmittel (Xylol) acetylieren und durch Feststellung der Esterzahl den Alkoholgehalt ermitteln.

Ist Isoborneol zugegen, so kann man dieses durch Erhitzen mit Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure in Camphen überführen und das Borneol aus dem gebildeten Ester regenerieren. Ferner wird durch $^1/_4$- bis $^1/_2$-stündiges Erhitzen mit einer Mischung von 20 Prozent Schwefelsäure und 80 Prozent Methylalkohol nur das Isoborneol[2]) in den Methyläther übergeführt. Zur Unterscheidung von Isoborneol ist auch das von Tschugaeff angegebene Verhalten der beiden Alkohole gegen Salpetersäure sehr geeignet[3]). Borneol entwickelt mit konzentrierter, reiner Salpetersäure rote Dämpfe, während reines Isoborneol diese niemals gibt. Von Oxydationsmitteln wird Borneol leichter angegriffen. Zu beachten ist auch, daß die Borneolderivate durchweg schwerer löslich sind als die Isoborneolderivate.

Durch Behandlung von Camphenhydrochlorid mit Kalkmilch stellte Aschan[4]) ein neues, **Camphenhydrat** genanntes Borneol dar, das aus einer harten, weißen Kristallmasse besteht, die bei 142° schmilzt und bei 205° siedet. Smp. von sublimierter Substanz 150 bis 151°. Der Geruch ist gleichzeitig schimmel- und

---

[1]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

[2]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 8; Hesse, Berl. Berichte **39** (1906), 1144.

[3]) Chem. Ztg. **26** (1902), 1224.

[4]) Berl. Berichte **41** (1908), 1092.

menthonartig. Charakteristisch für den neuen Alkohol ist die Leichtigkeit, mit der er Wasser abspaltet, wobei Camphen zurückgebildet wird. Die Abspaltung erfolgt schon beim Schütteln mit warmen verdünnten Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig und zuweilen schon bei der Destillation.

Isoborneol.

Diesen bei der Reduktion von Campher neben Borneol entstehenden, nach neueren Anschauungen ihm stereoisomeren Alkohol erhält man auch durch Hydratisierung von Camphen[1]). Der Schmelzpunkt liegt nach Bertram und Walbaum bei 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Der Siedepunkt läßt sich nicht bestimmen, da der Alkohol zu sublimieren beginnt, bevor sein Siedepunkt erreicht ist. Das Phenylurethan schmilzt bei 138 bis 139° und bildet mit alkoholischem Kali Isoborneol zurück. Durch Erwärmen mit wasserabspaltenden Mitteln entsteht Camphen. Die Reaktionen, durch die sich Isoborneol von Borneol unterscheiden läßt, sind schon bei diesem besprochen.

Thujylalkohol.

Der Thujylalkohol (Tanacetylalkohol), $C_{10}H_{18}O$, kommt im Wermutöl vor und zwar teils frei, teils an Essigsäure, Valeriansäure und vielleicht auch Palmitinsäure gebunden.

Künstlich wurde er von Semmler[2]) und von Wallach[3]) aus Thujon durch Reduktion erhalten. Die Konstitution des Thujylalkohols ist noch nicht ganz klargelegt worden. (Vgl. bei Thujon).

Semmler[2]) hat gefunden:

Sdp. 92,5° (13 mm), $d_{20°}$ 0,9249, n_D 1,4635.

Wallach[3]) gibt als Konstanten folgende Zahlen an:

Sdp. 210 bis 212°, $d_{20°}$ 0,9265.

Thujylalkohol zeigt die Eigenschaften eines sekundären Alkohols; er läßt sich zum Keton Thujon oxydieren. Diese Eigenschaft benutzt man am besten zu seinem Nachweis (Smp. des Thujonoxims 54°).

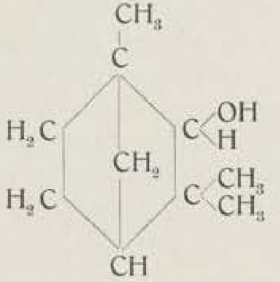
---

[1]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 1.

[2]) Berl. Berichte **25** (1892), 3344.

[3]) Liebigs Annalen **272** (1893), 109.

Fenchylalkohol.



Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$, dem nach Semmler obenstehende Formel zukommt, ist bisher nur ein einziges Mal in einem ätherischen Öle aufgefunden worden[1]) und zwar in dem Öl, das durch Wasserdampfdestillation aus den Wurzelstümpfen, die nach dem Abhauen des Stammes noch mehrere Jahre in dem Erdboden gesteckt haben und dem harzreichem Kienholz von *Pinus palustris* (Yellow Pine Oil), erhalten wird. Künstlich stellt man den Alkohol dar durch Reduktion von Fenchon. Nach Barbier und Grignard[2]) entsteht Fenchylalkohol neben anderen Alkoholen durch Hydratisierung von französischem Terpentinöl. Diese Forscher nehmen an, daß er aus anwesendem β-Pinen gebildet wird, was aber noch nicht genügend bewiesen ist.

Der durch Reduktion von aktivem Fenchon erhaltene aktive Fenchylalkohol zeigt ein entgegengesetztes Drehungsvermögen wie das Ausgangsmaterial.

Wallach gibt für ihn folgende Eigenschaften an:

Sdp. 201°, $d_{50°}$ 0,933, $[\alpha]_D$ 10,35°[3]). Smp. 45°[4]).

Bertram u. Helle[5]) fanden:

Smp. 45°, Sdp. 201 bis 202°, $[\alpha]_D$ — 10,9°.

Der aus dem Yellow-Pine-Öl isolierte i-Fenchylalkohol besaß folgende Konstanten:

Smp. 33 bis 35°, Sdp. 202 bis 203°, $[\alpha]_D \pm 0°$.

Ein von Wallach durch Mischen von d- und l-Fenchylalkohol erhaltenes inaktives Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1910**.
[2]) Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 512, 519.
[3]) Liebigs Annalen **263** (1891), 145.
[4]) Ibidem **284** (1895), 331.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 295.

Durch Oxydation entsteht aus Fenchylalkohol Fenchon, durch Abspaltung von Wasser Fenchen.

Zum Nachweis des aktiven Fenchylalkohols benutzt man die bei 145 bis 145,5° schmelzende Fenchylphthalestersäure und das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 82,5°. Von den inaktiven Derivaten schmilzt die Phthalestersäure niedriger (bei 143°) und das Phenylurethan höher (bei 88° ungefähr) als die entsprechenden aktiven Derivate. Auch die Oxydation zu Fenchon und die Charakterisierung dieses Ketons läßt sich zur Identifizierung benutzen.

Ebenso wie unter den Kohlenwasserstoffen, gibt es auch unter den in den ätherischen Ölen vorkommenden sauerstoffhaltigen Bestandteilen Verbindungen, die ihren Eigenschaften nach als aliphatische Sesquiterpenderivate betrachtet werden müssen. Zwar sind sie bisher nur selten beobachtet worden und über ihre Konstitution ist zurzeit nur sehr wenig zu sagen, doch ist zu vermuten, daß ihr Vorkommen bei eingehenden Untersuchungen noch häufiger konstatiert werden wird.

Aliphatische Sesquiterpenalkohole.

Nerolidol, $C_{15}H_{26}O$, ist in den hochsiedenden Anteilen des Orangenblütenöls aufgefunden worden.

Sdp. 276 bis 277°; 128 bis 129° (6 mm); d 0,880; $\alpha_D + 13°32'$[1]).

Es ist selbst von nur schwachem Geruch, besitzt aber die Fähigkeit, andere Riechstoffe zu fixieren.

Farnesol, $C_{15}H_{26}O$, ist als Ester im Moschuskörneröl, Lindenblütenöl und den Blütenölen einiger Akazienarten enthalten, vielleicht auch im Rosenöl.

Sdp. 160° (10 mm); $d_{18°}$ 0,885; n_D 1,488[2]).

Sdp. 149° (4 mm); $d_{15°}$ 0,894; $\alpha_D \pm 0°$[3]).

Sein Geruch ist schwach, an Cedernholz erinnernd. Bei der Oxydation liefert es einen Aldehyd Farnesal, $C_{15}H_{24}O$, dessen Semicarbazon bei 133 bis 135° schmilzt[3]).

[1]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II **66** (1902), 504.

[2]) Haarmann & Reimer, D. R. P. 149603; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 975.

[3]) v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **37** (1904), 1095.

Wichtiger als die aliphatischen sind die cyclischen Sesquiterpenalkohole. Im Vergleich zu den Sesquiterpenen ist das Mengenverhältnis, in dem sie in den Ölen enthalten sind, geringer; allerdings gibt es auch Öle, wie z. B. das ostindische Sandelholzöl, die fast gänzlich aus Sesquiterpenalkoholen bestehen. Viele von ihnen zeichnen sich durch ein großes Kristallisationsvermögen aus, besonders die tertiären Verbindungen, so daß sie sich manchmal in kristallisiertem Zustande freiwillig aus den Ölen abscheiden. Man bezeichnete solche Ausscheidungen früher mit dem allgemeinen Namen „Campher", worauf die noch jetzt zuweilen gebräuchliche Benennung einzelner dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Für die kristallisierten Sesquiterpenalkohole ist der Schmelzpunkt eine charakteristische Konstante. Auch ihre Abscheidung aus den Ölen bietet nur selten Schwierigkeiten, da sie in den meisten Fällen durch Auskristallisieren geschehen kann. Für die Isolierung der flüssigen Sesquiterpenalkohole ist man dagegen ausschließlich auf die fraktionierte Destillation angewiesen, wobei sie bei gew. Druck um etwa 300° übergehen.

Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Sesquiterpenalkohole, während man sie im übrigen in zwei Hauptgruppen, bicyclische und tricyclische, einteilen kann. Hierzu kommen noch Verbindungen der Formel $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{22}O$, die zu den ersterwähnten jedenfalls in engster Beziehung stehen. Die Konstitution aller dieser Verbindungen ist, wie die der Sesquiterpene, noch sehr wenig bekannt. Im folgenden ist eine kurze Aufzählung und Beschreibung der bis jetzt in ätherischen Ölen aufgefundenen Bestandteile dieser Gruppe gegeben.

Bicyclische Sesquiterpenalkohole.

Santalole, $C_{15}H_{24}O$. Im ostindischen Sandelholzöl (von *Santalum album*) findet sich als Hauptbestandteil ein Gemenge zweier primärer, ungesättigter Alkohole, die als α- und β-Santalol bezeichnet werden und von denen dem ersteren jedenfalls eine tricyclische, dem zweiten eine bicyclische Struktur zukommt. Quantitativ überwiegt die α-Verbindung. Für zwei Rohsantalole gibt Semmler[1]) folgende Konstanten an:

[1]) Berl. Berichte 40 (1907), 1132.

Sdp. 161 bis 168° (10 mm), $d_{20°}$ 0,973, α_D — 21°, n_D 1,50974, $d_{16°}$ 0,9762, α_D — 18°30′, n_D 1,50974.

v. Soden[1]) hat als Grenzwerte aufgestellt:

$d_{15°}$ 0,976 bis 0,978, α_D — 16°30′ bis — 20°.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Rohsantalol eigener Fabrikation folgende Werte beobachtet:

$d_{15°}$ 0,973 bis 0,982, α_D — 14° bis — 24°, $n_{D20°}$ 1,504 bis 1,509, bei 20° löslich in 3 bis 4 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Für die beiden Modifikationen des Santalols sind folgende Eigenschaften verzeichnet:

α-Santalol: Sdp. 300 bis 301° (760 mm), 162 bis 163° (13 mm), $d_{0°}$ 0,9854, α_D — 1,2°[2]).

Sdp. 301 bis 302° (752 mm), 155° (8 mm), $d_{15°}$ 0,977[3]),

β-Santalol: Sdp. 309 bis 310° (760 mm), 170 bis 171° (14 mm), $d_{0°}$ 0,9868, α_D — 56°[4]).

Hinsichtlich seines chemischen Verhaltens ist Santalol von verschiedenen Seiten eingehend untersucht, so daß eine große Anzahl von Derivaten bekannt ist. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Santalal, $C_{15}H_{22}O$, dessen Semicarbazon bei ca. 230° schmilzt[5]); Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung führt in der Hauptsache zu Tricycloeksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, Smp. 71 bis 72°[6]).

Die übrigen Derivate sind zur Identifizierung kaum geeignet, aus welchem Grunde wir an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingehen wollen.

Erwähnt sei nur noch, daß Santalal vielleicht auch einen Bestandteil des ostindischen Sandelholzöls bildet.

Eine Santalcampher genannte Verbindung $C_{15}H_{24}O_2$ ist aus dem Öl des südaustralischen Sandelholzes (*Santalum Preissianum*) abgeschieden worden; sie schmilzt bei 104 bis 105°[7]).

---

[1]) Pharm. Ztg. **54** (1909), 251.

[2]) Guerbet, Compt. rend. **130** (1900), 1326.

[3]) v. Soden, Arch. der Pharm. **238** (1900), 362.

[4]) Guerbet, loc. cit.

[5]) Semmler u. Bode, Berl. Berichte **40** (1907), 1126.

[6]) Ibidem 1133.

[7]) Bericht von Schimmel & Co. April **1891**, 49; Oktober **1891**, 34.

Amyrole, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$, wurden in dem aus *Amyris*-Arten gewonnenen westindischen Sandelholzöl aufgefunden und bilden jedenfalls ein Gemisch zweier Verbindungen von obigen Formeln. Bei Veresterungsversuchen tritt leicht Wasserabspaltung ein.

Betulol, $C_{15}H_{24}O$, findet sich im Birkenknospenöl in freiem Zustande und als Acetat. Sdp. 284 bis 288° (743 mm), 138 bis 140° (4 mm), $d_{15°}$ 0,975, α_D —35°, n_D ca. 1,50179. Es läßt sich quantitativ verestern.

Tricyclische Sesquiterpenalkohole.

Cedrol (Cederncampher, Cypressencampher), $C_{15}H_{26}O$, ist im Cedernholzöl (von *Juniperus virginiana*), im Öl von *Juniperus chinensis* (?), im Cypressenöl und im Öl von *Origanum smyrnaeum* (?) in der rechtsdrehenden Form aufgefunden worden. Smp. 86 bis 87°, Sdp. 291 bis 294° (gew. Druck), 157 bis 160° (8 mm), $[\alpha]_D + 9°31'$ (in Chloroformlösung). Mit Phosphorpentoxyd oder Ameisensäure behandelt, spaltet es leicht Wasser ab unter Bildung von Cedren. Das Phenylurethan schmilzt bei 106 bis 107°[1]).

Cubebencampher, $C_{15}H_{26}O$, soll sich aus Cubebenöl abscheiden, wenn dieses längere Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt wird. Die Verbindung dreht links, schmilzt bei etwa 68 bis 70° und siedet bei 248° unter Wasserabspaltung. Diese Abspaltung erfolgt auch auf andere Weise überaus leicht.

Ledumcampher, $C_{15}H_{26}O$, wird aus dem Sumpfporschöl erhalten. Er bildet lange, farblose, nadelförmige Prismen vom Smp. 104° und dem Sdp. 281°. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Auf den Organismus wirkt die Verbindung als ein Nervengift. Die Überführung in das Sesquiterpen Leden geht mit großer Leichtigkeit vor sich.

Patchoulialkohol (-campher), $C_{15}H_{26}O$, bildet einen geruchlosen Bestandteil des Patchouliöls, aus dem er in Kristallen vom Smp. 56° abgeschieden werden kann. Er ist stark linksdrehend, $[\alpha]_D - 97°42'$ (in Chloroformlösung). Ebenso wie eine

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 72; April **1910**.

flüssige Verbindung aus dem gleichen Öle, die etwas schwächer dreht, spaltet er leicht Wasser ab unter Bildung von Patchoulen.

Atractylol, $C_{15}H_{26}O$, scheidet sich aus dem aus den Wurzeln von *Atractylis ovata* erhaltenen Öle aus. Smp. 59°; Sdp. 290 bis 292° (760 mm), 162° (15 mm); n_D 1,51029 bis 1,51101. Es ist optisch inaktiv, wodurch es sich von Patchoulialkohol unterscheidet; der Geruch soll an Maiblumen erinnern. Eine Lösung in Chloroform färbt sich mit einigen Tropfen Schwefelsäure rotbraun, später tritt Violettfärbung ein. Auch hier erfolgt leicht Wasserabspaltung unter Bildung von Atractylen.

Guajol, $C_{15}H_{26}O$. Dieser Sesquiterpenalkohol, ist im Öl des Holzes von *Bulnesia Sarmienti* und in dem „*Kajoe garoe*"[1]) genannten Holze enthalten. Seine Eigenschaften sind:

Smp. 91°, Sdp. 288°, $\alpha_{D20°}$ — 29,8°.

Die Verbindung aus dem *Kajoe garoe* besitzt etwas abweichende Eigenschaften. Die Wasserabspaltung erfolgt bei Guajol schwerer und führt zu blau gefärbtem Guajen.

Für Guajylmethyläther, durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumguajolat dargestellt, ermittelte Gandurin[2]) folgende Konstanten:

Sdp. 141 bis 143° (9 mm), $d_{4°}^{0°}$ 0,9513, $d_{4°}^{25°}$ 0,9332, $[\alpha]_{D20°}$ — 31,81°, $n_{D18,5°}$ 1,48963.

Maticocampher, $C_{15}H_{26}O$, ist früher, aber in neuerer Zeit nicht mehr, aus dem Öl von Maticoblättern in dicken, hexagonalen, bei 94° schmelzenden Säulen erhalten worden. $[\alpha]_D$ — 28,73° in Chloroformlösung. Durch mehrstündiges Erhitzen mit 50-prozentiger Schwefelsäure erfolgt Wasserabspaltung.

Sesquiterpenalkohol aus Eucalyptusöl. Aus dem Öl von *Eucalyptus Globulus* wurde ein Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ mit nachstehenden Eigenschaften isoliert:

Smp. 88,5°, Sdp. 283° (755 mm), $[\alpha]_D$ — 35°29′ (in Chloroformlösung).

Bei der Wasserabspaltung bildeten sich zwei voneinander verschiedene Sesquiterpene.

---

[1]) Eyken, Recueil des trav. chim. des P.-B. **25** (1906), 40, 44; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 841.

[2]) Berl. Berichte **41** (1908), 4362.

Es ist zweifellos, daß Sesquiterpenalkohole in ätherischen Ölen sehr verbreitet sind. So ist z. B. aus Wacholderbeeröl ein Körper vom Smp. 165 bis 166°, aus Ylang-Ylangöl einer vom Smp. 138° und aus dem Öl von *Piper Lowong* ein bei 164° schmelzender isoliert worden, die jedenfalls Verbindungen dieser Gruppe sind. Von weiteren Ölen, bei denen die Untersuchungsergebnisse auch auf die Gegenwart von Sesquiterpenalkoholen schließen lassen, seien erwähnt: Atlascedernöl, Öl von *Cryptomeria japonica,* Vetiveröl, Paradieskörneröl, Paracotorindenöl, Öl von *Nectandra Caparrapi,* Maaliharzöl, Lorbeerblätteröl, Campheröl, Copaivabalsamöle, Pelargoniumöl, Neroliöl, Angosturarindenöl, Opopanaxharzöl, Cascarillöl, Öl von *Aralia nudicaulis,* Stinkasantöl, Baldrianöl, Spanisch Hopfenöl und Öl von *Blumea balsamifera.*

An dieser Stelle seien auch noch einige Bestandteile ätherischer Öle mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül erwähnt, nämlich das im Curcumaöl enthaltene

Turmerol, $C_{19}H_{28}O$ (Sdp. 285 bis 290°; d_{17° 0,9016; $[\alpha]_D + 33,52^\circ$),
und ein aus dem Öle von *Erythroxylon monogynum* isolierter

Alkohol $C_{20}H_{32}O$ (Smp. 117 bis 118°; $[\alpha]_D + 32^\circ 28'$ in Chloroformlösung). Dieser Alkohol läßt sich quantitativ verestern zu einem bei 72 bis 73° schmelzenden Acetat.

Die Sesquiterpenfraktionen gewisser ätherischer Öle sind blau gefärbt, worauf hier noch etwas näher eingegangen werden soll. Die blaue Farbe ist in den zwischen 275 und 300° übergehenden Anteilen am stärksten, sie kann sich aber auch durch die niedriger siedenden Fraktionen durchziehen. Die Färbung geht vom intensivsten Indigoblau bis zu grünlichen Tönen, manchmal kann, wie bei Kamillenöl, schon das Rohöl eine starke Blaufärbung besitzen. Auch gewisse, aus Harzen durch trockene Destillation erhaltene Öle weisen entsprechende Färbungen auf, sowie einige künstlich erhaltene Sesquiterpene (Guajen, Atractylen). Über die Ursache der Färbung ist nicht das Geringste bekannt, doch sprechen einige Umstände dafür, daß sie durch Bildung von Oxydationsprodukten hervorgerufen wird. Im folgenden sind die Öle, bei denen die Erscheinung beobachet ist, aufgeführt: Öl von *Piper Lowong,* Öl aus den Beeren von

Piper Cubeba, canadisches Schlangenwurzelöl, Campheröl, Pichurimbohnenöl, Réunion-Geraniumöl, Guajakharzöl, Cedrelaholzöl, Damianablätteröl, Öl von *Aralia nudicaulis,* Bärwurzöl, Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, japanisches Angelicawurzelöl, Asa foetidaöl, Galbanumharzöl, Sumbulwurzelöl, Opopanaxharzöl, Patchouliöl, Dilemblätteröl, Baldrianöl, Kessowurzelöl, Kamillenöl, Wermutöl, Schafgarbenöl, Poleiöl, Römisch Kamillenöl, Öl von *Achillea coronopifolia, A. moschata* und Alantöl.

Aldehyde.

Aliphatische Aldehyde.

Wenn man von den in diesem Abschnitt an späterer Stelle aufgeführten aliphatischen Aldehyden Citral und Citronellal absieht, die in ätherischen Ölen ziemlich häufig vorkommen, so bildet diese Klasse von Aldehyden nur einen untergeordneten Bestandteil der ätherischen Öle. Trotzdem sind sie aber oft von großer Bedeutung, da der für einige Öle charakteristische Geruch durch die Gegenwart sehr geringer Mengen dieser Aldehyde verursacht wird. Infolge dieser Eigenschaft spielen sie auch, wie z. B. Nonyl- und Decylaldehyd, bei der Herstellung synthetischer Öle eine wichtige Rolle.

Die niederen Glieder, die sich jedenfalls erst während der Wasserdampfdestillation bilden, findet man, wie wir es auch schon bei den Alkoholen sahen, besonders in den Destillationswässern oder in den bei der Fraktionierung der Öle zuerst übergehenden Anteilen gelöst. Ihre Gegenwart verrät sich häufig schon durch einen stechenden Geruch. Isoliert werden sie am besten mit Hilfe von Bisulfit. Niedere Aldehyde sind z. B. enthalten im Ingweröl, Kessowurzelöl, Sabadillsamenöl, Bärlauchöl, Schafgarbenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus.* Im folgenden sind die einzelnen, bis jetzt in ätherischen Ölen nachgewiesenen Aldehyde kurz aufgeführt.

Formaldehyd, H·CHO, ist mit Sicherheit nur im Apopinöl nachgewiesen worden. Zum Nachweis dampft man die Flüssigkeit in der man Formaldehyd vermutet, mit Ammoniak auf dem

Wasserbade ein, wobei sich die charakteristischen Kristalle von Hexamethylentetramin bilden.

Acetaldehyd, $CH_3 \cdot CHO$, ist ziemlich oft beobachtet worden, namentlich in Samenölen, besonders bei Verarbeitung größerer Ölmengen, so im Irisöl, Campheröl, Anisöl, Kümmelöl, Rosmarinöl (?) und Pfefferminzöl. Sein Nachweis kann durch die Farbreaktion[1]) mit Trimethylamin und Nitroprussidnatrium geschehen.

Butyraldehyd, $C_3H_7 \cdot CHO$, siedet bei 75° und kommt möglicherweise im Öl von *Eucalyptus Globulus* und im Cajeputöl vor. Zum Nachweis kann man das p-Nitrophenylhydrazon[2]) vom Smp. 91 bis 92° benutzen.

Isovaleraldehyd, $C_4H_9 \cdot CHO$, kann oft schon an seinem unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch erkannt werden und dürfte im Cajeputöl, Niaouliöl, im Öl von *Eucalyptus rostrata, E. Globulus* sowie im Nelkenöl enthalten sein. Außerdem hat man Isovaleraldehyd gefunden im amerikanischen und französischen Pfefferminzöl, Kessoöl (?) und Lavendelöl (?). Charakterisiert werden kann er durch Oxydation zu Isovaleriansäure. Isovaleraldehyd siedet bei 92°. Das Thiosemicarbazon schmilzt bei 52 bis 53°[3]).

Capronaldehyd, $C_5H_{11} \cdot CHO$, siedet bei 128° und ist jedenfalls im Öl von *Eucalyptus Globulus* enthalten, auch bedingt er wahrscheinlich in Gemeinschaft mit Butyr- und Valeraldehyd den unangenehmen, kratzenden Geruch mancher Eucalyptusöle[4]).

n-Octylaldehyd, $C_7H_{15} \cdot CHO$, ist vielleicht im Citronenöl enthalten. Er besitzt einen kräftigen, an Önanthol erinnernden Geruch. Schimmel & Co.[5]) stellten an einem aus Octylalkohol dargestellten, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Präparat folgende Eigenschaften fest:

Sdp. 60 bis 63° (10 mm), $d_{15°}$ 0,827.

---

[1]) Rimini, Annali Farmacoterapia e Ch. **1898**, 249; Chem. Zentralbl. **1898**, II. 277.

[2]) Dakin, Journ. of Biol. Chem. **4** (1908), 235; Chem. Zentralbl. **1908**, I. 1259.

[3]) Neuberg u. Neimann, Berl. Berichte **35** (1902), 2052.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. April **1888**, 18.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 25.

Die Octyl-β-naphthocinchoninsäure bildet feine, weiße, bei 234° schmelzende Kristalle. Mit Jodphosphonium verbindet sich Octylaldehyd zu einer bei 115,5° schmelzenden Verbindung.

Semmler[1]) macht über den Aldehyd folgende Angaben:

Sdp. 60 bis 61° (9 mm), $d_{20°}$ 0,8211, n_D 1,41955, Smp. des Oxims 60°, Smp. des Semicarbazons 101°.

n-Nonylaldehyd, $C_8H_{17}\cdot CHO$, ist ein Bestandteil des Iriswurzelöls, Ceylon-Zimtöls, des deutschen Rosenöls, Mandarinenöls und wahrscheinlich auch des Citronenöls. Die Konstanten eines aus Rosenöl abgeschiedenen Aldehyds sind:

Sdp. 80 bis 82° (13 mm), $d_{15°}$ 0,8277, $n_{D16°}$ 1,42452[2]).

Bei der Oxydation liefert er Pelargonsäure vom Sdp. 252 bis 253°. Charakterisiert ist der Aldehyd durch sein bei 69° schmelzendes Oxim und das Semicarbazon vom Smp. 100°.

n-Decylaldehyd, $C_9H_{19}\cdot CHO$, kommt im Lemongrasöl, Iriswurzelöl, süßen Pomeranzenöl, Mandarinenöl, Neroliöl, Cassieblütenöl und Corianderöl vor. Außerdem ist seine Anwesenheit im Edeltannennadelöl wahrscheinlich gemacht. Als Konstanten eines aus süßem Pomeranzenöl isolierten Decylaldehyds werden von Stephan[3]) angegeben:

Sdp. 207 bis 209° (755 mm) unter geringer Zersetzung, 93 bis 94° (12 mm), $d_{15°}$ 0,828, $n_{D15°}$ 1,42977.

Decylaldehyd aus Lemongrasöl zeigte:

Sdp. 80 bis 81° (6,5 mm), $d_{15°}$ 0,8361[4]).

Charakteristische Derivate sind die durch Kondensation mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure entstehende Naphthocinchoninsäure vom Smp. 237°, das Oxim, Smp. 69°, das Semicarbazon, Smp. 102°, und die sich durch Oxydation bildende n-Caprinsäure, Smp. 30 bis 31°, Sdp. 267 bis 269° (753 mm).

Laurinaldehyd, $C_{11}H_{23}\cdot CHO$, ist im Edeltannennadelöl und vielleicht im Rautenöl enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur

---

[1]) Berl. Berichte **42** (1909), 1161.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 56.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. II. **62** (1900), 525.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 43.

ist er fest; er oxydiert sich schon an der Luft zu der bei 43° schmelzenden Laurinsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 101,5 bis 102,5°.

Ungleich wichtiger als die erwähnten Aldehyde sind die aliphatischen Terpenaldehyde Citral, $C_{10}H_{16}O$, und Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, die auch wegen ihrer Beziehungen zu anderen, namentlich alkoholischen Bestandteilen der ätherischen Öle bemerkenswert sind, sowie eine Anzahl aromatischer Aldehyde, von denen namentlich Benzaldehyd und Zimtaldehyd zum Teil in recht beträchtlichen Mengen vorkommen.

Citral.

oder

Citral[1]) ist der einzige der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprechende aliphatische Aldehyd, der bisher aus ätherischen Ölen isoliert worden ist; wegen seiner nahen Beziehungen zum Geraniol, dessen erstes Oxydationsprodukt er bildet, wird er auch wohl Geranial genannt. Er kommt ziemlich häufig in der Natur vor. Er ist zuerst von J. Bertram[2]) im Öle der *Backhousia citriodora* aufgefunden, und da er sich mit dem citronenartig riechenden Bestandteile des Citronenöles als identisch erwies, Citral genannt worden. In größerer Menge ist er, außer in dem eben genannten Backhousiaöl, im Lemongrasöl enthalten und kommt ferner vor im Java-Citronellöl, Ingweröl, Kobuschiöl, Sassafrasblätteröl, japanischen Zimtöl, Frucht-, Rinden- und Blätteröl von *Tetranthera citrata*, deutschen Rosenöl, Öl aus den Blättern und Zweigen des süßen Orangen- und Citronenbaumes, Cedroöl, westindischen Limettöl, Mandarinenöl, Pomeranzenöl (?), japanischen Pfefferöl,

---

[1]) Über die Geschichte des Citrals siehe Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3278.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1888**, 17.

Mayöl, Bayöl, Pimentöl, Öl von *Eucalyptus patentinervis, E. Staigeriana, E. vitrea* (?), *Leptospermum Liversidgei*, Verbenaöl, Öl von *Monarda citriodora* und Melissenöl. In diesen Ölen kommt Citral in zwei voneinander verschiedenen Formen vor, die als Citral a und Citral b unterschieden werden und jedenfalls stereoisomer sind[1]). Das Citral a bildet fast immer die überwiegende Menge, so daß es hauptsächlich in Frage kommt.

Aus allen genannten Ölen läßt es sich mit Hilfe der kristallisierten Bisulfitdoppelverbindung (s. später) isolieren, die, nach vorangegangener Reinigung durch Waschen mit Alkohol und Äther, beim Zersetzen mit Alkalicarbonat Citral in reinem Zustande liefert.

Künstlich wird Citral, in einer Ausbeute von 30 bis 40 Prozent, bei der Oxydation des Geraniols mit Chromsäuregemisch erhalten[2]); auch der tertiäre Alkohol Linalool liefert (ebenso wie Nerol) das gleiche Oxydationsprodukt, da durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung des Linalools in Geraniol stattfindet. Auf rein synthetischem Wege ist Citral durch Destillation des Calciumsalzes der Geraniumsäure mit Calciumformiat gewonnen worden[3]).

Citral ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, optisch inaktives Öl von durchdringendem Citronengeruch, das unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 228 bis 229° siedet. Seine Eigenschaften werden von Tiemann und Semmler[4]) wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 112° (12 mm), 117 bis 119° (20 mm), 120 bis 122° (23 mm), d_{15° 0,8972, n_D 1,4931, d_{22° 0,8844, n_D 1,48611.

Außerdem wurde von Tiemann[5]) bestimmt:

Für Citral a: Sdp. 118 bis 119° (20 mm), d_{20° 0,8898, n_D 1,4891,
Für Citral b: Sdp. 117 bis 118° (20 mm), d_{20° 0,8888, n_D 1,49001.

Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. haben für den durch die Bisulfitverbindung oder die Hydrosulfonsäureverbindung sorgfältigst gereinigten Aldehyd die folgenden Werte ergeben:

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte **33** (1900), 877.
[2]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3311.
[3]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 827.
[4]) Berl. Berichte **26** (1893), 2709.
[5]) Berl. Berichte **32** (1899), 117, 120; **33** (1900), 880.

Für Citral aus Lemongrasöl:

Sdp. 110 bis 111° (12 mm), d_{15° 0,893, n_{D17° 1,49015[1]).

Für Citral aus Citronenöl:

Sdp. 92 bis 93° (5 mm), d_{15° 0,8926, n_{D20° 1,48853.

Für Citral aus dem Öl der Früchte von *Tetranthera citrata*: d_{15° 0,8941, n_{D20° 1,48767.

An Handelspräparaten eigener Fabrikation stellten Schimmel & Co. fest:

d_{15° 0,892 bis 0,895, n_{D20° 1,488 bis 1,489, löslich in etwa 7 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Als diolefinischer Aldehyd nimmt Citral 2 Moleküle Brom auf, liefert damit aber keine feste Verbindung. Gegen Säuren und saure Agentien ist es sehr empfindlich und wird dadurch weitgehend verändert; es läßt sich z. B., ebenso wie viele seiner Derivate, leicht in cyclische Verbindungen überführen. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbisulfat wirken sehr energisch unter Wasserabspaltung und Bildung von Cymol ein[2]). Auch Alkalien greifen das Citral an; beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung wird es in Acetaldehyd und Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, gespalten[3]). Dasselbe Keton (s. auch unter „Ketone") tritt als Begleiter des Citrals, z. B. im Lemongrasöl, auf und bildet sich auch aus ihm bei der Oxydation.

Citral zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds; so geht es durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in Geraniol über[4]) und liefert Reaktionsprodukte mit den bekannten Aldehydreagentien. Ein eigenartiges Verhalten zeigt es gegen Natriumbisulfitlösung[5]). Enthält die Lösung nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure, so scheidet sich beim Schütteln mit ihr bei niedriger Temperatur die schwer lösliche, normale kristallisierte Doppelverbindung $C_9H_{15}\cdot CH(OH)SO_3Na$ ab, die durch Natriumcarbonat oder Natronlauge nicht quantitativ gespalten werden kann. Läßt man die kristallisierte Verbindung in

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

[2]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 204.

[3]) Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 175; Tiemann, Berl. Berichte **32** (1899), 107.

[4]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 828.

[5]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2708; Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3310.

gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines „labilen“ Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals, $C_9H_{17}\cdot(SO_3Na)_2\cdot CHO$, das nicht mehr durch Alkalicarbonat, wohl aber durch kaustisches Alkali, Citral regeneriert. Steigt die Temperatur bei der Lösung der kristallisierten Verbindung zu hoch, so läßt sich auch durch kaustisches Alkali kein Citral mehr aus der Flüssigkeit abscheiden, es hat sich dann das Natriumsalz eines „stabilen“ nicht spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivats gebildet; dieses entsteht unter Abspaltung von Citral ebenfalls, wenn die normale Bisulfitverbindung in Wasser verteilt und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt wird, bis sie in Lösung gegangen ist. Wird die Lösung des spaltbaren citraldihydrodisulfonsauren Natriums mit Citral geschüttelt, so nimmt sie dieses auf und geht in das durch Alkalien leicht zerlegbare citralhydromonosulfonsaure Natrium, $C_9H_{16}(SO_3Na)\cdot CHO$, über.

Das erwähnte „labile“ dihydrodisulfonsaure Natriumsalz des Citrals entsteht auch, wenn man eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral schüttelt:

$$C_9H_{15}COH + 2Na_2SO_3 + 2H_2O = C_9H_{17}(SO_3Na)_2COH + 2NaOH.$$

Da das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd das Citral aus der eben gebildeten Verbindung wieder abscheiden würde, so muß man das entstandene Alkalihydrat durch verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure oder ein saures Salz, wie Natriumbisulfit oder Natriumbicarbonat binden. Man verfährt nach Tiemann[2]) zweckmäßig folgendermaßen: Eine durch wenig Phenolphthalein rot gefärbte Auflösung von 350 g Natriumsulfit, $Na_2SO_4 + 7H_2O$, in 1 l Wasser wird mit 100 g reinem Citral geschüttelt, indem man die eintretende stark alkalische Reaktion immer von neuem durch allmählich hinzugefügte, titrierte, etwa 20-prozentige Schwefelsäure aufhebt. Man beobachtet die Vorsicht, die Lösung immer hellrot gefärbt, d. h. schwach alkalisch zu lassen, da sich sonst die in saurer Lösung ausschließlich entstehende, schwer lösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals vorübergehend abscheidet.

---

[1]) Wallach, Berl. Berichte **28** (1895), 1957; Tiemann u. Semmler, ibidem 2133; Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 821, 2315

[2]) Berl. Berichte **31** (1898), 3317.

Die Verbindungen des Citrals mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak sind sämtlich flüssig und daher zur Charakterisierung des Citrals nicht zu verwerten; das Oxim geht durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über. Durch Einwirkung von Semicarbazid entstehen mehrere gut kristallisierende Semicarbazone[1]), die sich unter bestimmten Bedingungen[1]) in Verbindungen von gleichbleibendem Schmelzpunkt, 164° und 171°, zerlegen lassen und daher zur Identifizierung des Citrals zu benutzen sind (s. später).

Durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung, bildet sich die ähnlich wie höhere Fettsäuren riechende, flüssige Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$[2]). Bei energischer Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylheptenon, das bei weitergehender Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure zerfällt[3]). Auf Grund dieses Ergebnisses hat man dem Citral die dem Geraniol entsprechende, obenstehende Formel gegeben, die mit seinen Reaktionen gut im Einklange steht.

Erwähnenswert ist, daß Citral durch Kondensation mit Aceton ein Keton $C_{13}H_{20}O$, Pseudojonon, liefert, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in eine dem Iron des Irisöles isomere Verbindung, Jonon, übergeht (s. unter Jonon).

Da Citral einen durchdringenden Geruch besitzt, so wird man meist schon durch diesen auf seine Anwesenheit in ätherischen Ölen hingewiesen werden; zum genauen Nachweis sucht man den Aldehyd durch seine feste Bisulfitverbindung abzuscheiden und das aus dieser regenerierte Citral durch Kondensation mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in die von Doebner[4]) entdeckte α-Citryl-β-naphthocinchoninsäure zu verwandeln. Zur Überführung in diese Verbindung hat der Genannte folgende Vorschrift gegeben: 20 g Brenztraubensäure und 20 g Citral (oder des betreffenden Öles) werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Lösung 20 g β-Naphthylamin, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten

[1]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3331.

[2]) Semmler, Berl. Berichte **23** (1890), 3556; **24** (1891), 203.

[3]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2718.

[4]) Berl. Berichte **27** (1894), 354, 2026.

wird die in kristallinischem Zustande abgeschiedene Citrylnaphthocinchoninsäure abfiltriert und durch Waschen mit Äther gereinigt; ist die Säure zu stark verunreinigt, so löst man sie in Ammoniak und scheidet sie aus der filtrierten Lösung durch Neutralisieren mit Essigsäure ab. Der so erhaltene reine Körper kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen; sein Schmelzpunkt ist von Doebner[1]) zu 197° angegeben worden, er liegt jedoch etwas höher und wird leicht bei 200° oder wenig darüber gefunden.

Zu beachten ist bei der Darstellung der Naphthocinchoninsäure, daß bei geringem Gehalte an Aldehyd, also Citral, die durch Zersetzung eines Teiles der angewandten Brenztraubensäure verursachte Bildung von α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure stattfindet; diese schmilzt erst bei 310° und ist in Alkohol schwerer löslich als die Citrylnaphthocinchoninsäure, sie bleibt also beim Auskochen der rohen Naphthocinchoninsäure im Rückstande.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß, wenn neben Citral andere Aldehyde zugegen sind, sich gleichzeitig auch die von diesen abstammenden Naphthocinchoninsäuren bilden; so hat Doebner in Fraktionen des Citronenöles neben der Citryl- auch die Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure (Smp. 225°) gefunden.

Wie schon oben erwähnt, setzt sich das in der Natur vorkommende Citral aus zwei, jedenfalls stereoisomeren Formen zusammen, die von Tiemann Citral a und Citral b genannt wurden. Ersterem entspricht das bei 164° schmelzende Semicarbazon, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt:

Zu einer Auflösung von 5 Teilen Citral (oder der zu prüfenden Fraktion) in 30 Teilen Eisessig setzt man eine Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser; nach kurzer Zeit scheiden sich erhebliche Mengen eines Semicarbazons in Nadeln aus, das nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 164° schmilzt. Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrierten Mutterlauge läßt sich die bei 171° schmelzende Verbindung des Citrals b gewinnen[2]). Gemische der beiden Semicarbazone zeigen Schmelzpunkte, die zwischen 130 bis 171° liegen. Als weitere Derivate sind zu nennen das

[1]) Loc. cit.; Berl. Berichte **31** (1898), 1891; vgl. ibidem 3197, 3327.

[2]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3331; **32** (1899), 115; **33** (1900), 877.

bei 107 bis 108° schmelzende Thiosemicarbazon und das bei 190 bis 191° schmelzende Semioxamazon.

Ein gut kristallisierendes, zum Nachweis geeignetes Derivat des Citrals ist die durch Kondensation mit Cyanessigsäure entstehende Citrylidencyanessigsäure, $C_9H_{15} \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$ vom Smp. 122°. Um sie darzustellen, setzt man einer Auflösung von einem Molekül Cyanessigsäure in etwa dem dreifachen Gewicht Wasser zwei Moleküle Natriumhydroxyd (als 30-prozentige Natronlauge) und ein Molekül Citral zu; beim Schütteln löst sich dieses, wenn es rein ist, völlig auf. Aus der klaren oder durch Ausschütteln mit Äther gereinigten Lösung scheiden Säuren die Citrylidencyanessigsäure kristallinisch oder als bald erstarrendes Öl aus; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin ist sie in derben, gelben Kristallen zu erhalten[1]).

Da sich das Citral b mit Cyanessigsäure langsamer kondensiert als Citral a, so kann dies Verhalten zu einer Trennung der beiden Modifikationen benutzt werden. Die Citrylidencyanessigsäure a schmilzt bei 122°, die b-Form bei 94 bis 95°[2]).

Ein gleichfalls festes Kondensationsprodukt bildet Citral mit Acetylaceton; man erhält es, wenn man 15,2 g Citral mit 20 g Acetylaceton bei Zimmertemperatur durch 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach dreitägigem Stehen erstarrt das Ganze zu einem festen Kristallbrei, aus dem durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Ligroin das Citrylidenbisacetylaceton in hellgelben Warzen vom Smp. 46 bis 48° erhalten wird[3]).

Tiemann[4]) hat empfohlen, den Nachweis des Citrals in der Weise zu führen, daß man es durch Kondensation mit Aceton in Pseudojonon überführt und dieses durch sein Semicarbazon identifiziert; dies Verfahren ist jedoch umständlicher als die Darstellung der Citrylnaphthocinchoninsäure, so daß man dieser Methode des Nachweises wohl stets den Vorzug geben wird.

Eine Trennungsmethode für Citral, Citronellal und Methylheptenon ist unter letzteren beiden Verbindungen erwähnt.

---

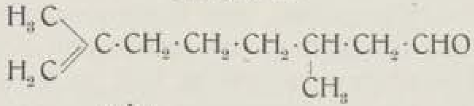
[1]) Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3329.

[2]) Tiemann, ibidem 33 (1900), 880.

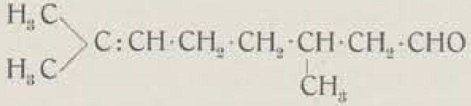
[3]) K. Wedemeyer, Über Kondensationen mittelst aromatischer Basen usw. Inaug. Dissert., Heidelberg 1897, S. 24.

[4]) Berl. Berichte 31 (1898), 822.

Citronellal.



oder



Der zweite sich in ätherischen Ölen findende aliphatische Terpenaldehyd mit zehn Kohlenstoffatomen ist das Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, das gelegentlich als Begleiter des Citrals auftritt und dessen Dihydroderivat ist. Zum Unterschiede von Citral ist Citronellal optisch aktiv, aber mit einer einzigen Ausnahme nur in der rechtsdrehenden Modifikation gefunden worden; es ist wahrscheinlich, daß Citronellal mit geringem Drehungsvermögen ein Gemisch beider optisch aktiven Modifikationen ist.

d-Citronellal ist gefunden worden im Citronellöl, Öl von *Barosma pulchellum*, *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*, *E. dealbata* und Melissenöl; l-Citronellal im „Java lemon olie". Außerdem ist Citronellal noch mit Sicherheit im Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* nachgewiesen worden, doch fehlen hier Beobachtungen über die Drehungsrichtung. Ob es im Citronenöl und im Mandarinenöl enthalten ist, ist noch zweifelhaft.

Die Isolierung dieses Aldehyds aus den citronellalreichen Ölen (Citronellöl, Öl von *Eucalyptus maculata*) bietet keine Schwierigkeiten, da Citronellal leicht in Form seiner kristallisierten Bisulfitverbindung abzuscheiden ist. Da Citronellal sowohl gegen Säuren, als auch gegen Alkalien sehr empfindlich ist, so wendet man zur Zersetzung der Bisulfitverbindung Alkalicarbonat an. Künstlich ist Citronellal durch Oxydation des primären Alkohols Citronellol $C_{10}H_{20}O$ zu erhalten, doch ist die Ausbeute in diesem Falle noch geringer als bei der Überführung des Geraniols in Citral; auf diese Weise wird aus l-Citronellol des Rosenöles die von Bouveault Rhodinal genannte, linksdrehende Modifikation des Aldehyds gewonnen.

Bei der Aufspaltung des Menthonoxims zu aliphatischen Verbindungen ist Wallach auch zu einem, von ihm als „Mentho-

citronellal" bezeichneten Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ gelangt, der große Ähnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Citronellal besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist[1]).

Citronellal siedet nach Tiemann und Schmidt[2]) unter Atmosphärendruck bei 205 bis 208°, unter 25 mm Druck bei 103 bis 105°; $d_{17,5°}$ 0,8538; n_D 1,4481; Mol.-Refr. 48,29, ber. für $C_{10}H_{18}O$ /⁻ 47,92.

Für ein aus der umkristallisierten Natriumbisulfitdoppelverbindung regeneriertes Citronellal gibt Tiemann[3]) folgende Werte an:

Sdp. 203 bis 204°, 89 bis 91° (14 mm), $d_{17,5°}$ 0,8554, n_D 1,4461, Mol.-Refr. 48,00.

Das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde von Kremers[4]) zu + 8,18° gefunden, doch ist später für ein durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Präparat $[\alpha]_D$ + 12° 30′ bestimmt worden[5]).

An technischen Präparaten eigener Darstellung wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. beobachtet:

Sdp. 205 bis 208° (gew. Druck), 72 bis 73° (4,5 mm), $d_{15°}$ 0,855 bis 0,860, α_D + 10 bis + 11°, $n_{D20°}$ 1,444 bis 1,449, löslich in 5 bis 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Ein aus „Java lemon olie" abgeschiedenes Citronellal hatte folgende Eigenschaften:

Sdp. 205 bis 208°, $d_{15°}$ 0,8567, α_D — 3°, $n_{D20°}$ 1,44791[6]).

Citronellal ist ein einfach ungesättigter Aldehyd, der bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer zu erhaltender Lösung wieder in den primären Alkohol Citronellol, $C_{10}H_{20}O$, übergeht[7]). Wie Citral, so ist auch Citronellal sehr empfindlich gegen Alkalien und auch Säuren; während aber Citral bei der Behandlung mit Alkali in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten wird, ver-

[1]) Liebigs Annalen **278** (1894), 317; **296** (1897), 131.
[2]) Berl. Berichte **29** (1896), 905.
[3]) Berl. Berichte **32** (1899), 818.
[4]) Americ. chem. Journ. **14** (1892), 203.
[5]) Tiemann u. Schmidt, loc. cit.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 21.
[7]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 906.

harzt Citronellal. In Berührung mit Säuren bildet sich aus Citral unter Wasserabspaltung der Kohlenwasserstoff Cymol; Citronellal geht dagegen in eine sauerstoffhaltige Verbindung der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, Isopulegol[1]) (vgl. S. 403), über, die mit dem durch Reduktion aus Pulegon entstehenden Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Pulegol, isomer ist und durch Oxydation ein in natürliches Pulegon umwandelbares Keton $C_{10}H_{16}O$, Isopulegon, liefert, dessen Semicarbazone nach Harries und Roeder[2]) bei 173 (α-Modifikation) und 183° (β-Modifikation) schmelzen. Dieser Ringschluß des Citronellals zu Isopulegol erfolgt überaus leicht, so daß das käufliche Citronellal, wenigstens wenn es durch die Bisulfitverbindung gereinigt wurde, stets Isopulegol enthält[3]). Die Überführung in Isopulegol kann auch zur quantitativen Bestimmung von Citronellal benutzt werden. Vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Gegen Natriumbisulfit verhält sich Citronellal ähnlich wie Citral; außer der kristallisierten normalen Doppelverbindung mit einem Molekül $NaHSO_3$, in der das Bisulfit sich an die Aldehydgruppe angelagert hat, liefert es auch Hydrosulfonsäurederivate mit einem oder zwei Molekülen $NaHSO_3$, in denen eine Anlagerung an die Doppelbindung, im letzten Falle auch an die Aldehydgruppe stattgefunden hat[4]). Nur aus der erstgenannten Verbindung läßt sich Citronellal wiedergewinnen, während es aus den Hydrosulfonsäurederivaten weder durch Soda noch durch Alkalihydrat regeneriert werden kann. Mit neutralem Sulfit reagiert Citronellal ebenfalls unter Bildung eines nicht zerlegbaren Hydrosulfonsäurederivats, die Reaktion tritt aber nur ein, wenn man von Anfang an einen starken Kohlensäurestrom in das Gemisch einleitet oder allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt. Dieses Verhalten des Citronellals kann zu seiner Trennung von Citral benutzt werden, das auch mit neutralem Sulfit ohne weiteres in Reaktion tritt; nur muß man Sorge tragen, daß das bei der Umsetzung frei werdende Natriumhydrat in dem Maße, wie es sich bildet, neutralisiert wird.

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 913; **30** (1897), 22.

[2]) Berl. Berichte **32** (1899), 3367.

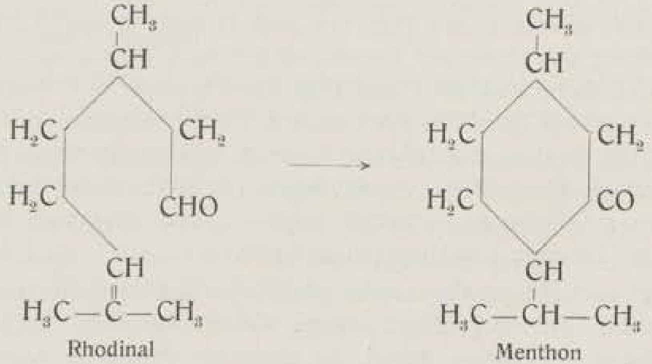
[3]) Tiemann, Berl. Berichte **32** (1899), 825; Labbé, Bull. Soc. chim. III. **21** (1899), 1023.

[4]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 3305.

Eine weitere Trennungsmethode gründet sich darauf, daß Citronellal nur mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während Citral dies auch mit einer verdünnten Lösung tut[1]).

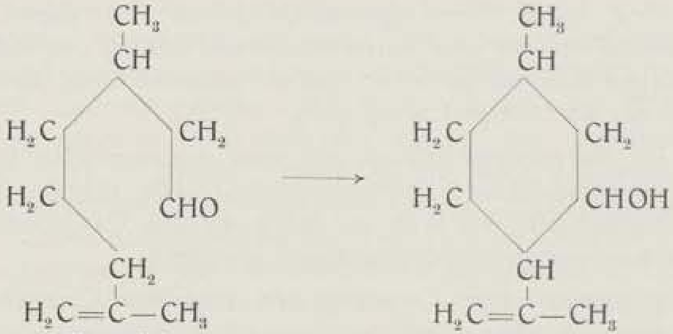
Da Methylheptenon auch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat nicht reagiert, so ist damit gleichzeitig ein Weg zur Befreiung des Citronellals von etwa beigemengtem Methylheptenon gegeben[2]).

Ebenso wie beim Citronellol sind auch beim Citronellal die Meinungen darüber geteilt, ob in den Citronellalen verschiedener Herkunft völlig identische oder aber nur isomere Produkte vorliegen. Während u. a. Tiemann und Schmidt sowie Schimmel & Co. ersteres annehmen, treten Barbier und Bouveault[3]) für letztere Auffassung ein. Sie behaupten, daß das Citronellal aus Citronellöl eine andere Konstitution (die erste Formel, S. 432) hat als das durch Oxydation von Rosenöl-Citronellol dargestellte (die zweite Formel), und geben letzterer Verbindung den besonderen Namen „Rhodinal". Sie begründen ihre Auffassung damit, daß Rhodinal durch Umlagerung in Menthon übergeht,



während sich Citronellal in Isopulegol umlagert.

[1]) Tiemann, Berl. Berichte **32** (1899), 815.
[2]) Ibidem 834.
[3]) Compt. rend. **122** (1896), 737; Bouveault u. Gourmand, ibidem **138** (1904), 1699; Bouveault, Bull. Soc. chim. III. **23** (1900), 458.


Citronellal Isopulegol

Den Übergang des Rhodinals in Menthon halten Tiemann und Schmidt[1]) für nicht erwiesen. Nach ihren Untersuchungen ist das von Barbier und Bouveault beschriebene Rhodinalsemicarbazon ein Gemenge von racemischem Citronellal- mit wenig Isopulegonsemicarbazon, während das vermeintliche Menthonsemicarbazon die racemische Isopulegonverbindung ist; bei der Spaltung mit Salzsäure wird das dem Menthon ähnlich riechende Isopulegon in Freiheit gesetzt, worauf nach den genannten Autoren die irrtümliche Auffassung der französischen Gelehrten zurückzuführen sein soll.

Beobachtungen, die Harries und Himmelmann[2]) bei der Einwirkung von Ozon auf Citronellal gemacht haben, machen es wahrscheinlich, daß im Citronellal überhaupt kein einheitlicher Körper vorliegt, sondern ein Gemisch zweier isomerer Aldehyde, denen die beiden angeführten Formeln zukommen und die in technischen Produkten verschiedener Herkunft in wechselnden Mengenverhältnissen enthalten sind. Diese Annahme würde manche bisherige Unklarheit beseitigen.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Silberoxyd entsteht aus dem Citronellal die zugehörige, ölige Citronellsäure[3]), $C_{10}H_{18}O_2$. Energische Oxydation liefert die gleichen Produkte wie beim Citronellol, also Aceton und β-Methyladipinsäure[4]). Mit Hydroxylamin bildet Citronellal ein flüssiges Oxim, das durch Wasser-

[1]) Berl. Berichte **30** (1897), 38.
[2]) Berl. Berichte **41** (1908), 2187.
[3]) Semmler, Berl. Berichte **24** (1891), 208; **26** (1893), 2256.
[4]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 908.

entziehung in das Nitril der Citronellsäure übergeht[1]); auch das Phenylhydrazon ist ölig. Das mit Semicarbazid entstehende Semicarbazon ist, soweit die bisherigen Beobachtungen zeigen, einheitlich und eignet sich gut zur Identifizierung des Citronellals; es scheidet sich quantitativ ab, wenn eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die rohe Verbindung wird durch Umkristallisieren aus Chloroform und Ligroin in weißen, bei 82,5° schmelzenden Blättchen erhalten[2]). Die racemische Form schmilzt bei 96°, das Thiosemicarbazon bei 54 bis 55°.

Wie Citral, so liefert auch Citronellal mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure[3]), die zum Nachweis zu benutzen ist; dargestellt wird sie in gleicher Weise, wie für die Verbindung des Citrals angegeben ist. Die rohe α-Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure wird aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, das erhaltene Chlorhydrat in Ammoniak gelöst und das Ammonsalz durch Essigsäure zerlegt; die so gereinigte Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 225°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das Citronellyl-β-naphthochinolin über, eine aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base.

Schneller als durch die Naphthocinchoninsäure kann Citronellal durch das Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden.

Durch Kondensation von Citronellal mit Aceton entsteht Citronellylidenaceton, das ein bei 167° schmelzendes Semicarbazid-Semicarbazon liefert[4]). Die wie unter Citral angegeben dargestellte Citronellylidencyanessigsäure[5]) schmilzt bei 137 bis 138° und liefert ein charakteristisches, schwer lösliches Natriumsalz, das auch zur Trennung von Citral benutzt werden kann.

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2255.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 34; Tiemann, ibid. **31** (1898), 3307.

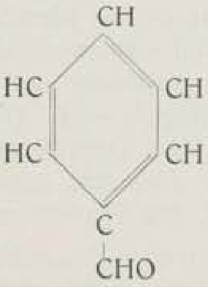
[3]) Doebner, Berl. Berichte **27** (1894), 2025.

[4]) Rupe u. Lotz, Berl. Berichte **36** (1903), 2796; Rupe u. Schlochoff, ibidem 4377.

[5]) Tiemann, Berl. Berichte **32** (1899), 824.

Cyclische (aromatische) Aldehyde.

Benzaldehyd.



Benzaldehyd ist ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle. Er verdankt seine Existenz der Spaltung gewisser in den betreffenden Pflanzenteilen enthaltener Glucoside, die in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerfallen. Solche Glucoside sind Amygdalin, Laurocerasin, Prulaurasin und Sambunigrin.

Das Bittermandelöl besteht fast ganz, Wildkirschenrindenöl und Kirschlorbeeröl größtenteils aus Benzaldehyd; außerdem ist dessen Vorkommen festgestellt worden im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Indigoferaöl, römischen und französischen Cassieblütenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Patchouliöl u. a. Fast immer ist neben Benzaldehyd auch Blausäure vorhanden (vgl. bei Blausäure, wo sich eine Zusammenstellung aller bei der Destillation Benzaldehyd und Blausäure liefernden Pflanzen befindet).

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Benzaldehyds dient das im Steinkohlenteer enthaltene Toluol, $C_6H_5CH_3$. Man führt es entweder in Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, oder in Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, und diese Verbindungen dann weiter in Benzaldehyd über.

Benzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit und hat den charakteristischen Geruch von zerkleinerten, angefeuchteten bittern Mandeln. Im Gegensatz zu dem blausäurehaltigen Bittermandelöl ist er verhältnismäßig unschädlich[1]). In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich und wird sogar

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 27.

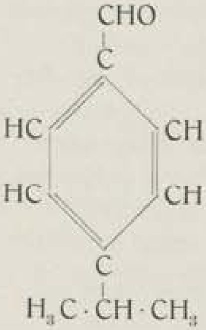
von Wasser im Verhältnis von etwa 1:200 aufgenommen. Sein Siedepunkt wird zu 179° angegeben. Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. sind seine Konstanten:

Sdp. 177,3° (733 mm), 45° (5 mm), $d_{15°}$ 1,050 bis 1,055, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,544 bis 1,546, löslich in 8 Vol. 50-, 2,5 bis 3 Vol. 60- und 1 bis 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Von den zahlreichen Derivaten, die besonders durch Ausführung von Aldehyd- und Kondensationsreaktionen dargestellt worden sind, kommen für die Identifizierung hauptsächlich in Betracht: die Bisulfitverbindung, das bei 214° schmelzende Semicarbazon und das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon. Schon durch den Sauerstoff der Luft wird Benzaldehyd rasch zu Benzoesäure oxydiert, die, z. B. beim Aufbewahren des Aldehyds in nicht gänzlich gefüllten Flaschen, oft auskristallisiert. Ein Zusatz von 10% Spiritus wirkt konservierend, ein geringerer beschleunigt die Oxydation[1]).

Der künstliche Benzaldehyd enthält von seiner Darstellung her meist mehr oder minder große Mengen gechlorter Produkte, die seinen Geruch und Geschmack beeinträchtigen und ihn für feinere Parfümerien und zur Likörfabrikation ungeeignet machen. Durch sorgfältige Reinigung gelingt es den Aldehyd vollständig chlorfrei zu machen. Von einem guten Präparat ist unbedingt zu fordern, daß es chlorfrei ist. Hierauf ist bei der Prüfung zu achten (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Cuminaldehyd.



[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 47.

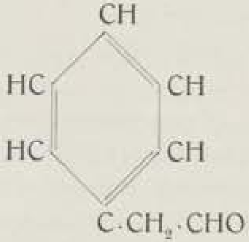
Cuminaldehyd (Isopropylbenzaldehyd, Cuminol) ist in ätherischen Ölen wiederholt beobachtet worden. Er bildet den Hauptbestandteil des Cuminöls und ist außerdem noch gefunden worden im Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Myrrhenöl, Cassieblütenöl, den Ölen von *Eucalyptus haemastoma, E. hemiphloia, E. odorata, E. oleosa, E. populifera* und im Wasserschierlingöl.

Der durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hat folgende Eigenschaften:

Sdp. 235,5°, $d_{15°}$ 0,9818, $\alpha_D \pm 0°$[1]). Sdp. 232° (760 mm), 109,5° (13,5 mm)[2]); $d_{13°}$ 0,972[3]).

Das Semicarbazon des Cuminaldehyds schmilzt bei 210 bis 211°, das Phenylhydrazon bei 126 bis 127°, das Oxim bei 58—59°; bei der Oxydation entsteht Cuminsäure vom Smp. 115°.

Phenylacetaldehyd.



Obwohl dieser Aldehyd als Bestandteil ätherischer Öle nicht nachgewiesen ist, sei er hier erwähnt, da er infolge seines hyazinthenartigen Geruchs in der Parfümerie Anwendung findet. Seine Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, meist geht man dabei von Phenyl-α-chlormilchsäure, Phenyl-α-brommilchsäure oder α-Bromstyrol aus.

Reiner Phenylacetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von äußerst intensivem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch. Auf die Haut gebracht, färbt er diese nach kurzer Zeit gelb. Radziszewski[4]) gibt für den Aldehyd folgende Konstanten an:

Sdp. 205 bis 207°, d 1,085.

Schimmel & Co. haben ermittelt:

[1]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1199.

[2]) Anschütz u. Richter, Die Destill. unter vermindertem Druck. S. 73.

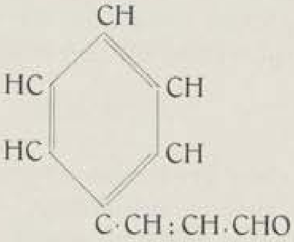
[3]) Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 319.

[4]) Berl. Berichte 9 (1876), 372.

Sdp. um 75° (5 mm), $d_{15°}$ 1,0315 bis 1,0521, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,52536 bis 1,53370, löslich in etwa 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Phenylacetaldehyd oxydiert sich leicht zu Phenylessigsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure geht er in Benzoesäure über. Er neigt außerdem sehr dazu, sich zu polymerisieren und läßt sich daher nur schwierig unverändert aufbewahren. Bei seiner Untersuchung ist auf etwaigen Halogengehalt zu prüfen, der von den Ausgangsmaterialien herrühren und ein Zeichen ungenügender Reinheit sein würde (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Benzaldehyd).

Zimtaldehyd.



Zimtaldehyd kommt vor im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, japanischen Zimtöl, Myrrhenöl, Cassiaöl und Patchouliöl.

Auf künstlichem Wege erhält man ihn durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd.

Er bildet eine gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Zimtölgeruch, die sich nach den von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten gemachten Feststellungen folgendermaßen verhält:

Sdp. bei Atmosphärendruck ca. 252° unter teilweiser Zersetzung, 128 bis 130° (20 mm), 118 bis 120° (10 mm), $d_{15°}$ 1,054 bis 1,058, $\alpha_D \pm 0°$; sein Brechungsindex, $n_{D20°}$ 1,61949[1]), ist der höchste bei ätherischen Ölen beobachtete. Bei starker Abkühlung erstarrt er zu einer festen hellgelben Masse, die bei —7,5° wieder schmilzt. Er löst sich in etwa 25 Vol. 50-prozentigen Alkohols u. m., ferner in etwa 7 Vol. 60- und in 2 bis 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols; in Petroläther ist er so gut wie unlöslich.

---

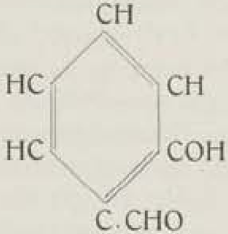
[1]) Brühl, Liebigs Annalen **235** (1886), 18, 31.

Zimtaldehyd reagiert sowohl mit saurem, als auch mit neutralem Sulfit. Bei der Abscheidung durch die Bisulfitverbindung ist ein Überschuß an Bisulfitlauge zu vermeiden, da sich bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Bisulfit die wasserlösliche Verbindung $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$ bildet. Sonstige, für die Identifizierung geeignete Derivate sind das Semicarbazon, Smp. 208°, das Phenylhydrazon, Smp. 168°, und die schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstehende Zimtsäure, die bei weiterer Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen kann.

Bei künstlich dargestelltem Zimtaldehyd ist darauf zu achten, daß die Präparate vollkommen chlorfrei sind, da ein Chlorgehalt ein Zeichen von ungenügender Reinheit ist. Über den Nachweis von Chlor sowie über die quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Außer den eben erwähnten aromatischen Aldehyden sind noch eine Reihe anderer aufzuführen, die im Benzolkern durch Hydroxyl oder Alkoxyl substituiert sind. Obwohl sehr verbreitet, kommen sie doch meist nur in geringer Menge in Pflanzen vor. Infolge ihrer wertvollen Eigenschaften als Riechstoffe werden die meisten von ihnen auch synthetisch dargestellt, worüber eine reichhaltige Patentliteratur existiert.

Salicylaldehyd.



Salicylaldehyd (o-Oxybenzaldehyd) findet sich im Öl von *Spiraea*-Arten, (*S. Ulmaria, S. Filipendula, S. digitata, S. lobata*), in den Blättern von *Homalium tomentosum*, in *Cordia asperrima* (?) und im Öl von *Crepis foetida*.

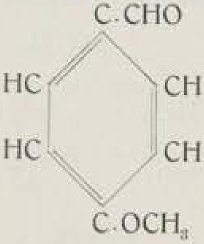
Seine Darstellung geschah früher durch Oxydation des aus den Weidenrinden enthaltenen Saligenins, jetzt gewinnt man ihn nach der bekannten Synthese von Reimer und Tiemann[1]) durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol.

Salicylaldehyd siedet nach Perkin[2]) bei 197°; er hat das spezifische Gewicht d_{15° 1,1698, und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in geringer Menge auch in Wasser; letztere Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

Sowohl die Phenolnatur (Löslichkeit in Alkali) als auch der Aldehydcharakter (Bisulfitverbindung) können zur Isolierung benutzt werden. Bei der Reduktion entsteht Saligenin, Smp. 86°, bei der Oxydation Salicylsäure, Smp. 155 bis 156°. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 96°.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Salicylaldehyd dadurch, daß er als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cumarin dient.

Anisaldehyd.



Der auch unter dem Namen Aubépine bekannte Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd) entsteht durch Oxydation von Anethol und wird daher besonders in alten anetholhaltigen Ölen, wie Anis-, Sternanis- und Fenchelöl aufgefunden. Nachgewiesen ist er ferner im Extrakt der Tahiti-Vanille und im römischen und französischen Cassieblütenöl. Der Geruch der Blüten von *Crataegus Oxyacantha*, *Pirus communis*, *Sorbus Aucuparia*, *Viburnum Tinus* und *Erica arborea* läßt vermuten[3]), daß auch in diesen Anisaldehyd vorkommt, doch ist der chemische Beweis hierfür noch nicht erbracht.

[1]) Berl. Berichte **9** (1876), 824.

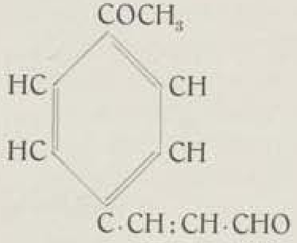
[2]) Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1200.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1903**, 16; Verschaffelt, Chem. Weekblad **1908**, No. 25, 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 167.

Die künstliche Darstellung erfolgt durch Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung, oder durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd. Das durch die Bisulfitverbindung gereinigte Produkt ist eine farblose, bei 248° (korr.)[1]) siedende Flüssigkeit, die im Geruch dem blühenden Weißdorn (*Crataegus Oxyacantha*) ähnelt. An im Großbetrieb hergestellten Produkten haben Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 91° (4 mm), d_{15° 1,126 bis 1,129, $\alpha_D \pm 0°$, n_{D20° 1,572 bis 1,574, löslich in 7 bis 8 Vol. 50-prozentigen Alkohols. Der Aldehyd kann charakterisiert werden durch Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°), in die er bei unzweckmäßiger Aufbewahrung schon leicht von selbst übergeht; ferner durch Überführung in das Semicarbazon vom Smp. 203 bis 204° oder in die Oxime, von denen die eine Modifikation bei 63°, die andere bei 132° schmilzt.

p-Methoxyzimtaldehyd.



p-Methoxyzimtaldehyd (p-Cumaraldehydmethyläther) ist von Daufresne[2]) im Esdragonöl gefunden worden. Die Konstanten sind folgende:

Sdp. 170° (14 mm), d_{0° 1,137. Das Semicarbazon schmilzt bei 222°, das Oxim bei 154°.

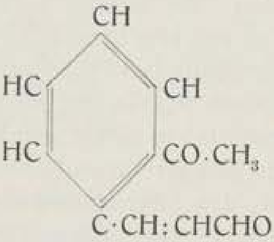
Die Bisulfitverbindung ist ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) entsteht Anissäure, während die Oxydation mit Silberoxyd zu der Bildung von p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führt.

[1]) Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

[2]) Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1909; Compt. rend. 145 (1907), 875; Bull. des Sciences pharmacologiques, Januar 1908, 11; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 31.

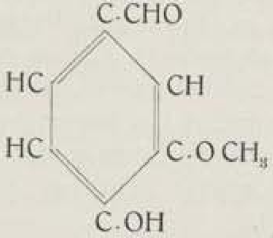
Der Aldehyd ist identisch mit dem nach Scholtz und Wiedemann[1]) auf synthetischem Wege dargestellten Produkte.

o-Methoxyzimtaldehyd.



o-Methoxyzimtaldehyd (o-Cumaraldehydmethyläther) kommt bisweilen im chinesischen Zimtcassienöl[2]) als Stearopten vor und scheidet sich in fester Form aus den Nachläufen von Cassiaöl aus. Smp. 45 bis 46°; Sdp. ca. 295° unter teilweiser Zersetzung, 160 bis 161° bei 12 mm. Er färbt die Haut intensiv gelb und ist sehr zersetzlich, selbst bei Ausschluß von Luft und Licht. Oxydation mit Permanganat führt zu Methylsalicylsäure, Smp. 99°, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Salicylsäure übergeht. Mit Silberoxyd bildet sich β-Methylcumarsäure vom Smp. 182 bis 183°. Das Oxim schmilzt bei 125 bis 126°, das Phenylhydrazon bei 116 bis 117°.

Vanillin.



Das Vanillin, der Methyläther des Protocatechualdehyds, ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wird aber meist nur in sehr geringen Mengen angetroffen. In freiem Zustande scheint es nicht von Anfang an in den Pflanzen enthalten zu

---

[1]) Berl. Berichte 36 (1903), 853.

[2]) Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 316.

sein, sondern bildet sich wahrscheinlich erst durch Fermentierung aus einem Glucosid. Es ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde es in den Blüten von *Nigritella suaveolens*, im Öl von *Spiraea Ulmaria*, im Perubalsamöl und Nelkenöl aufgefunden. Es scheint in der Holzsubstanz vieler Pflanzen enthalten zu sein und kann oft, eventuell nach vorheriger entsprechender Behandlung des Pflanzenmaterials, durch den charakteristischen, angenehmen Geruch erkannt werden. Von Pflanzen resp. Pflanzenmaterial, in denen sein Vorkommen anzunehmen ist, sind weiterhin zu nennen: Siam-Benzoeharz, Asa foetida, Umbelliferen-Opopanax, das Überwallungsharz von Lärchen, Maté-Tee, Kartoffelschalen, frische Lindenrinde, Kork, Dahlienknollen, Spargelsprossen, roher Rübenzucker und Wasserextrakt des Samens von *Lupinus albus*. Auch in den bei der Cellulosefabrikation abfallenden Sulfitlaugen, sowie durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser unter Druck auf 180° kann Vanillin in kleinen Mengen erhalten werden.

Künstlich ist es zuerst aus dem im Cambialsaft der Coniferen enthaltenen Glucosid Coniferin dargestellt worden[1]). Es sind dann noch weitere Methoden gefunden worden und gegenwärtig wird es hauptsächlich durch Oxydation von Isoeugenol gewonnen.

Vanillin bildet farblose prismatische Nadeln, die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Auch in siedendem Wasser ist es leicht löslich, schwer dagegen in kaltem, man kann es daher aus Wasser gut umkristallisieren. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Sein Schmelzpunkt wird gewöhnlich zu 80 bis 81° angegeben, Schimmel & Co. fanden bei reinen Präparaten 82 bis 84°. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich unzersetzt sublimieren. Der Siedepunkt liegt bei 285° (Kohlensäurestrom) resp. 170° (15 mm).

Von kristallisierten Derivaten sind zu nennen: Der Methyläther, Smp. 42 bis 43°, der Äthyläther, Smp. 64 bis 65°, die Acetylverbindung, Smp. 77°, das Benzoat, Smp. 75° und das Oxim, Smp. 121 bis 122°. Durch Oxydation erhält man Vanillinsäure, Smp. 207°. Die Isolierung kann mit Hilfe von

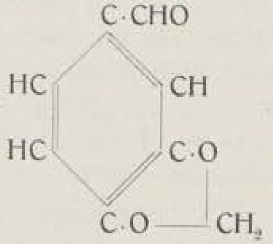
---

[1]) Tiemann u. Haarmann, Berl. Berichte 7 (1874), 613.

Alkali, Bisulfit, p-Bromphenylhydrazin oder m-Nitrobenzylhydrazid erfolgen. Über die quantitative Bestimmung von Vanillin vgl. das Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Vanillin kommt häufig verfälscht in den Handel; als Fälschungsmittel sind bisher darin nachgewiesen worden: Acetisoeugenol, Antifebrin, Benzoesäure, Cumarin, Terpinhydrat und Zucker. Für die Prüfung kommen in erster Linie sein Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und sein Verhalten gegen Bisulfit in Frage.

Heliotropin.



Diese auch unter dem Namen Piperonal bekannte Verbindung, ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds. Sie ist nur ein einziges Mal in ätherischen Ölen beobachtet worden und zwar in ganz geringen Mengen im Blütenöl von *Spiraea Ulmaria.* Das von Busse[1]) vermutete Vorkommen in den Früchten einiger Vanillearten ist noch sehr zweifelhaft[2]). Ebenso ist nichts darüber bekannt, ob der Heliotropingeruch mancher Blüten, z. B. der des Heliotrops, auf das Vorhandensein von Heliotropin zurückzuführen ist.

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Piperonals diente früher Piperin, jetzt wird es auf wesentlich billigere Weise durch Oxydation von Isosafrol erhalten.

Heliotropin bildet farblose, glänzende, heliotropartig riechende Kristalle, die bei 35 bis 36° schmelzen und bei 236° sieden. In Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem; aus heißem

[1]) Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 15 (1898 bis 1899), 108.

[2]) Walbaum, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 649; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 141.

Wasser kann es in zollangen Kristallen erhalten werden. In Glycerin ist es sehr wenig löslich, etwas besser in Paraffinöl, verhältnismäßig leicht (ca. 6%) dagegen in Olivenöl; in 70-prozentigem Alkohol löst es sich bei einer Temperatur von + 10° zu etwa 5%.

Als Aldehyd vereinigt sich Heliotropin mit Bisulfit. Durch Reduktion entsteht Piperonylalkohol, Smp. 51°, durch Oxydation Piperonylsäure, Smp. 227,5 bis 228°. Andere Derivate sind die Monobromverbindung, Smp. 129°, die Mononitroverbindung, Smp. 94,5°, das Anilid, Smp. 65°, das Thiosemicarbazon, Smp. 185°, und das Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°.

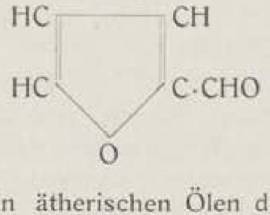
Erwähnenswert ist auch, daß der Verbindung antipyretische und antiseptische Eigenschaften zukommen, und daß sie als Gegenmittel bei Strychninvergiftungen dienen kann.

Heliotropin muß an einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich unter Gelb- bis Braunwerden zersetzt[1]).

Zur Prüfung auf Verfälschungen kann man, außer dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit, auch das Verhalten des Piperonals gegen Bisulfit heranziehen, mit dem es leicht in Reaktion tritt.

An dieser Stelle sei auch noch ein heterocyclischer Aldehyd erwähnt, das

Furfurol.



Sein Vorkommen in ätherischen Ölen dürfte der vereinten Wirkung von Wärme und Säure auf die Zellsubstanz oder andere Kohlenhydrate des verarbeiteten Rohmaterials bei Gegenwart von Wasser zuzuschreiben sein[2]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 132.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1899**, 36.

Da der Aldehyd in Wasser ziemlich löslich ist (bei 13° in 11 Teilen Wasser), so ist er meistens in den Destillationswässern oder Vorläufen enthalten.

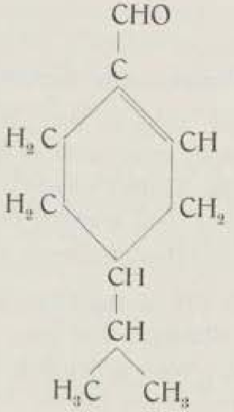
Man hat Furfurol nachgewiesen im Kienöl, Kadeöl, Irisölvorlauf, Nelkenöl[1]), Ceylon-Zimtöl, Petitgrainöl, im Öl von *Apocynum androsaemifolium*, in den Destillationswässern von Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischem Sandelholzöl, Moschuskörneröl, Nelkenöl, Nelkenstielöl, Kümmelöl und im Vorlauf des Bayöls und Lavendelöls. Des Interesses wegen erwähnen wir auch das von E. Erdmann[2]) beobachtete Vorkommen von Furfurol neben Furfuralkohol im ätherischen Öl der gerösteten Kaffeebohnen.

Der Siedepunkt der reinen Verbindung ist 160,5° (742 mm), die Dichte $d_{4^\circ}^{20^\circ}$ 1,1594. Bei der Oxydation entsteht Brenzschleimsäure vom Smp. 132 bis 133°. Von Derivaten sind zu nennen das Phenylhydrazon, Smp. 97 bis 98°, das Semicarbazon, Smp. 197°, und das Semioxamazon, Smp. 264°. Der Nachweis erfolgt am bequemsten durch die bekannten Farbreaktionen mit p-Toluidin oder salzsaurem Anilin.

Alicyclische (hydroaromatische) Aldehyde.

Das Vorkommen dieser Klasse von Aldehyden in ätherischen Ölen tritt gegenüber dem anderer Bestandteile sehr zurück.

Phellandral.



[1]) Im Nelkenöl kommt auch α-Methyl- und ein Dimethylfurfurol vor.

[2]) Berl. Berichte 35 (1902), 1851.

Der Aldehyd, dem höchstwahrscheinlich die obige Formel zukommt, findet sich in geringer Menge im Wasserfenchelöl. Sdp. 89° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9445; α_D —36°30′; $n_{D20°}$ 1,4911[1]). An der Luft oder durch Silberoxyd oxydiert sich der Aldehyd leicht zu der entsprechenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Säure. Von Derivaten sind zu nennen das Oxim, Smp. 87 bis 88°, das Semicarbazon, Smp. 202 bis 204° und das Phenylhydrazon, Smp. 122 bis 123°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Lemongrasöl. Sdp. 68° (6 mm); $d_{15°}$ 0,9081; α_D + 0°50′; $n_{D20°}$ 1,45641. Schmelzpunkt des Semicarbazons 188 bis 189°.

Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergrasöl. Sdp. 221 bis 224° (754 mm), 76 bis 78° (5 mm); $d_{15°}$ 0,9351; α_D ± 0°; $n_{D20°}$ 1,47348. Bei der Reduktion entsteht ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$, dessen Phenylurethan bei 100 bis 101° schmilzt. An der Luft oxydiert sich der Aldehyd zu der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, Smp. 106 bis 107°, die auch aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöls isoliert worden ist. Derivate: Oxim, Smp. 115 bis 116°, Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°, Semioxamazon, Smp. 244 bis 245°, Phenylhydrazon, Smp. 63°, β-Naphthocinchoninsäure, Smp. 261°.

Ketone.

Aliphatische Ketone.

Aliphatische Ketone sind in den ätherischen Ölen nur in geringer Anzahl vertreten; meist sind es Methylketone, die durch ihre Bisulfitverbindungen isoliert werden können. Die niederen Glieder sind wasserlöslich und werden deshalb besonders in den Vorläufen und den Destillationswässern angetroffen.

Aceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Bei der Gewinnung ätherischer Öle, namentlich aus Blättern, hat man häufiger das Auftreten von Aceton beobachtet. Wahrscheinlich entsteht das Keton erst während der Destillation, doch ist die Reaktion, der es seinen

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 91.

Ursprung verdankt, unbekannt. Nachgewiesen wurde es im Atlascedernöl, Cocablätteröl, Nelkenöl und im Destillat der Patchouliblätter. Ferner hat man es in Gemeinschaft mit Blausäure bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet. So bei *Triglochin maritima*[1]), *Thalictrum aquilegifolium, Nandina domestica, Phaseolus lunatus, P. Mungo, Linum usitatissimum, L. perenne, Hevea brasiliensis, H. Spruceana, Jatropha angustidens, Manihot Bankensis, M. Glaziovii, M. palmata, M. utilissima, Passiflora alata, P. coerulea, P. edulis, P. foetida, P. hybrida, P. laurifolia, P. maculata, P. princeps, P. quadrangularis, P. suberosa, Tacsonia spec.* und *T. van Volxemii*[2]).

Aceton siedet bei 56,5° und hat die Dichte d_{14° 0,79945. Charakteristische Derivate sind das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 94°, und das Oxim, Smp. 59 bis 60°. Mit Jod-Jodkaliumlösung erfolgt Ausscheidung von Jodoform.

Methyl-n-amylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, ist in den niedrig siedenden Anteilen des Nelkenöls enthalten und für den charakteristischen Geruch dieses Öles von Bedeutung. Auch im Ceylon-Zimtöl ist die Verbindung nachgewiesen worden. Sdp. 151 bis 152°; d_{0° 0,8366. Das Semicarbazon schmilzt bei 122 bis 123°.

Äthyl-n-amylketon, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$, kommt im Vorlauf des französischen Lavendelöls vor. Sdp. 169,5 bis 170°, d_{15° 0,8254; n_{D20° 1,41536; Semicarbazon; Smp. 117 bis 117,5°. Es reagiert nicht mit Bisulfit. Die Oxydation mit Chromsäure führt zu n-Capronsäure[3]).

Methyl-n-heptylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_3$, bildet häufig den Hauptbestandteil des algerischen Rautenöls und findet sich außerdem in geringer Menge im französischen und spanischen Rautenöl und im Nelkenöl. Es ist ein farbloses Öl von angenehmem, rautenartigem Geruch.

---

[1]) Greshoff, Pharm. Weekblad **45** (1908), 1165; Chem. Zentralbl. **1908**, II. 1446.

[2]) Greshoff, Arch. der Pharm. **244** (1906), 665.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 42; Oktober **1903**, 43.

Für aus Rautenöl abgeschiedenes Methylheptylketon werden folgende Eigenschaften angegeben:

Smp. — 17°, Erstp. — 19°, Sdp. 85 bis 90° (7 mm), 95,8 bis 102° (24 mm), $d_{20°}$ 0,83178[1]);

Erstp. — 15°, Sdp. 193 bis 194° (740 mm), $d_{20°}$ 0,821[2]);

Sdp. 194,5 bis 195,5° (763 mm), $d_{16°}^{14°}$ 0,8296[3]);

Sdp. 194 bis 196°, 80 bis 82° (15 mm)[4]).

Es reagiert nur langsam mit Bisulfit. Schmelzpunkt des Semicarbazons 118 bis 119° oder 119 bis 120°. Durch Oxydation mit Hypobromit entsteht n-Caprylsäure.

Methyl-n-nonylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 CH_3$, ist seit langem als hauptsächlicher Bestandteil des gewöhnlichen, aus Frankreich und Spanien stammenden Rautenöls bekannt, während es in Rautenölen algerischer Herkunft gegenüber Methylheptylketon meist eine untergeordnete Rolle spielt. Als Ausgangsmaterial dient gewöhnlich das erstgenannte Öl, dem das Keton durch Ausfrieren oder mittels Bisulfit entzogen wird.

Methylnonylketon ist eine bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie Methylheptylketon. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Konstanten sind:

Sdp. 226° (766 mm), 230,65° (korr.), 122 bis 123° (24 mm, korr.)[5]);

Smp. + 13,5°, Erstp. + 12°, Sdp. 223 bis 224° (774 mm), 99° (7 mm), $d_{20°}$ 0,82623[6]);

Sdp. 230 bis 231° (740 mm)[7]);

Sdp. 229 bis 233° (759 mm), nach Regenerierung aus dem Semicarbazon 231,5 bis 232,5° (761 mm), $d_{16°}^{20,5°}$ 0,8263[8]);

---

[1]) Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **11** (1901), 16.

[2]) v. Soden u. Henle, Pharm. Ztg. **46** (1901), 277.

[3]) Power u. Lees, Journ. chem. Soc. **81** (1902), 1588.

[4]) Houben, Berl. Berichte **35** (1902), 3588.

[5]) Carette, Journ. de Pharm. et Chim. II. **10** (1899), 256.

[6]) Thoms, loc. cit. 8.

[7]) v. Soden u. Henle, loc. cit.

[8]) Power u. Lees, loc. cit.

Erstp. + 13°, Sdp. 228 bis 230°, 120° (20 mm), 118° (18 mm), d_{15° 0,8295, d_{20° 0,8263[1]);

Bei einem synthetisch dargestellten Produkt fanden Gorup-Besanez und Grimm[2]):

Smp. + 15 bis 16°, Sdp. 224°, $d_{17,5^\circ}$ 0,8295.

Das Oxim schmilzt bei 46 bis 47°, das Semicarbazon bei 123 bis 124°.

Mit Hypobromit entsteht Caprinsäure.

Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. Dieses öfters in ätherischen Ölen beobachtete aliphatische Diketon verdankt, wie Furfurol, seine Entstehung jedenfalls einer während der Destillation vor sich gehenden Zersetzung gewisser Pflanzenstoffe. Da es ziemlich wasserlöslich ist, so gilt hinsichtlich seines Vorkommens die schon mehrfach erwähnte Anreicherung in den Vorläufen oder in den Kohobationswässern, in denen es sich oft schon durch seine gelbgrüne Farbe und seinen chinonartigen Geruch verrät. Meistens kommt Diacetyl gleichzeitig mit Methylalkohol und Furfurol vor. Es ist beobachtet worden im Vorlauf eines finnischen Kienöls, im Kohobationswasser vom Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischen Sandelholzöl, Bayöl und Kümmelöl.

Der Sdp. ist 87,5 bis 88°, die Dichte 0,9734 bei 22°. Charakteristische Derivate sind das Monophenylhydrazon vom Smp. 133 bis 134°, das durch Oximierung daraus entstehende Diacetylhydrazoxim, Smp. 158°, und das bei 243° schmelzende Osazon.

Methylheptenon.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

Größeres Interesse als die genannten gesättigten Ketone besitzt das ungesättigte Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, das sowohl als Bestandteil einiger ätherischer Öle auftritt, als auch als Zersetzungsprodukt verwandter Verbindungen erhalten wird. Als Begleiter der ihm nahestehenden Körper Linalool, Geraniol und Citral kommt es im mexikanischen Linaloeöl, Citronell- und

---

[1]) Houben, loc. cit. 3590.

[2]) Liebigs Annalen 157 (1871), 279.

Lemongrasöl vor, ferner ist es im Citronen- und Palmarosaöl und im Öl von *Barosma pulchellum* nachgewiesen worden; es verdankt seine Entstehung offenbar einer Zersetzung der obengenannten Verbindungen, die man auch künstlich durch Oxydation herbeiführen kann. Es ist aus den zwischen 160 und 180° siedenden Fraktionen der genannten Öle leicht mit Hilfe seiner Bisulfitdoppelverbindung zu isolieren.

Als Umwandlungsprodukt ist es zuerst bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids [1]), dann beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils [2]) und als Oxydationsprodukt des Citrals [3]) beobachtet und schließlich auch bei dessen Spaltung durch Alkalien gewonnen worden [4]); synthetisch ist es aus Amylenbromid und Acetylaceton [5]), sowie aus dem Jodid des Acetopropylalkohols, Aceton und Zinkstaub [6]) dargestellt worden.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche und durchdringend nach Amylacetat riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten nicht ganz übereinstimmend angegeben werden; Wallach fand für das aus Cineolsäureanhydrid entstehende Keton:

Sdp. 173 bis 174°, $d_{20°}$ 0,8530, $n_{D20°}$ 1,44003 [7]).

Tiemann u. Krüger bestimmten für natürliches Methylheptenon:

Sdp. 170 bis 171° (760 mm), $d_{20°}$ 0,8499, n_D 1,4380 [8]);

und Verley gibt für ein durch Spaltung aus Citral erhaltenes Präparat an:

Sdp. 168°, 84° (56 mm), $d_{14°}$ 0,910 (!), $n_{D21°}$ 1,437 [9]).

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. besitzt Methylheptenon, das aus Lemongrasöl isoliert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert worden war:

Sdp. 173° (758 mm), $d_{15°}$ 0,855, $n_{D20°}$ 1,43805 [10])

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **258** (1890), 323.
[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2721.
[3]) Ibidem 2719.
[4]) Verley, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 175.
[5]) Barbier u. Bouveault, Compt. rend. **122** (1896), 1422.
[6]) Verley, Bull. Soc. chim. III. **17** (1897), 191.
[7]) Liebigs Annalen **258** (1890), 325.
[8]) Berl. Berichte **28** (1895), 2123.
[9]) Verley, loc. cit. 176.
[10]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 72.

und ein aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat:

Sdp. 173 bis 174°, $d_{15°}$ 0,8656.

Methylheptenon geht bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in den sekundären Alkohol $C_8H_{16}O$, Methylheptenol[1]), über, der als Spaltungsprodukt des Geraniols, sowie auch bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils auftritt; es verbindet sich mit Bisulfiten zu kristallinischen Doppelverbindungen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu flüssigen Derivaten und mit Semicarbazid zu einem kristallisierten Semicarbazon, das zur Identifizierung benutzt werden kann. Bei der Oxydation zerfällt Methylheptenon entsprechend der obenstehenden Formel in Aceton und Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$ [2]); wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink usw., führen es in Dihydro-m-xylol, C_8H_{12}, über[3]).

Methylheptenon ist leicht an seinem charakteristischen, amylacetatartigen Geruch zu erkennen; zum Nachweise verwandelt man es in das Semicarbazon, das zwar, wie beim Citral, ein Gemisch von Isomeren zu sein scheint, aber dennoch mit konstantem Schmelzpunkt erhalten wird, wenn man es nach der von Tiemann u. Krüger[4]) angegebenen Vorschrift bereitet. Nach Angabe der Genannten soll man zu einer Mischung von 12 g Methylheptenon und 20 ccm Eisessig eine Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser geben und einige Zeit (½ Stunde) stehen lassen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Semicarbazon als bald erstarrendes Öl aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 136 bis 138° schmilzt.

Ein zur Identifizierung ebenfalls gut geeignetes Derivat wird erhalten, wenn man Methylheptenon bei Gegenwart von Natronlauge mit Brom behandelt[5]); es bildet sich dabei durch Anlagerung von unterbromiger Säure und gleichzeitige Substitution die

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 171.

[2]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **28** (1895), 2128.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **258** (1890), 326.

[4]) Berl. Berichte **28** (1895), 2124.

[5]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **26** (1893), 2723.

gut kristallisierende Verbindung $C_8H_{12}Br_3O \cdot OH$. Zu ihrer Darstellung schüttelt man 3 g Keton mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 12 g Brom in 100 bis 120 ccm Wasser; die sich zunächst als schweres, aber bald erstarrendes Öl abscheidende Verbindung wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und der bei ihrem Eindunsten bleibende Rückstand aus Ligroin, unter Zugabe von Tierkohle, umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der rein weißen, bei längerem Aufbewahren sich allmählich zersetzenden Verbindung liegt bei 98 bis 99°.

Eine Methode zum Nachweis von Methylheptenon bei Anwesenheit von Citronellal und Citral ist von Tiemann[1]) angegeben worden. Sie beruht darauf, daß Methylheptenon weder mit einer verdünnten noch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während die beiden anderen Verbindungen dem Gemisch durch Schütteln mit diesen Lösungen nacheinander entzogen werden können.

Aromatische Ketone.

Diese Ketone spielen als Bestandteile von ätherischen Ölen nur eine ganz untergeordnete Rolle. Zu erwähnen sind die folgenden:

o-Oxyacetophenon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$, und möglicherweise sein Methyläther sind im Öle von *Chione glabra* enthalten. Sdp. 160 bis 165° (34 mm). Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung, mit Bromwasser ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure (Smp. 155°).

Anisketon (p-Methoxyphenylaceton),

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$$

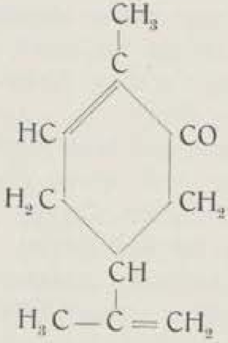
kommt vielleicht im russischen Anisöl und im Bitterfenchelöl vor. Sdp. 263°; $d_{0°}$ 1,095; das Oxim schmilzt bei 72°.

---

[1]) Berl. Berichte **32** (1899), 823.

Alicyclische (hydroaromatische) Ketone.

Carvon.



Carvon, $C_{10}H_{14}O$, kommt zu etwa 50 bis 60% im Kümmelöl in seiner rechtsdrehenden Modifikation vor, auch im Dillöl ist diese in beinahe gleicher Menge enthalten. l-Carvon ist seltener und ist im Kuromojiöl und Krauseminzöl aufgefunden worden, während inaktives Carvon bis jetzt nur im Gingergrasöl nachgewiesen ist; auch im spanischen Dillkrautöl ist das Vorkommen von Carvon beobachtet worden.

Um das Keton aus einem Öl in reinem Zustande abzuscheiden, kann man seine Eigenschaft benutzen, mit Schwefelwasserstoff eine kristallisierte Verbindung, $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$, zu geben. Beim Sättigen eines Gemisches aus 20 Teilen Carvonfraktion, 5 Teilen Weingeist und einem Teil Ammoniak (d_{15° 0,96) scheidet sich Schwefelwasserstoff-Carvon aus; nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methylalkohol wird es durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt und das regenerierte Carvon durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Eine etwas modifizierte Darstellungsweise gibt u. a. Wallach[1]) an.

Sehr viel einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man das Carvon aus dem Öle mit Hilfe von neutralem Natriumsulfit abscheidet, womit Carvon eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Das Öl wird mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten wäßrigen Natriumsulfitlösung geschüttelt und das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd von Zeit

---

[1]) Liebigs Annalen **305** (1899), 224.

zu Zeit mit einer verdünnten Säure neutralisiert. Ist der Prozeß beendet, so werden die nicht in Reaktion getretenen Anteile durch mehrmaliges Ausäthern der Lösung entfernt und hierauf das Carvon mit Natronlauge wieder abgespalten und mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Carvons dienen (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle").

Künstlich sind Carvon und seine Derivate auf verschiedenen Wegen erhalten worden, doch würde ein näheres Eingehen auf die Beziehungen, die zwischen Carvon, Pinen, Limonen, Pinol und Terpineol bestehen, zu weit führen.

Carvon ist eine farblose, ausgesprochen nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt[1]); ihre physikalischen Eigenschaften sind im Laboratorium von Schimmel & Co. wie folgt ermittelt worden:

Aus Kümmelöl dargestelltes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes d-Carvon:

Sdp. 230° (755 mm), 91° (5 bis 6 mm), $d_{15°}$ 0,9645, $\alpha_D + 59°57'$, $n_{D20°}$ 1,49952.

Aus Krauseminzöl abgeschiedenes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes l-Carvon:

Sdp. 230 bis 231° (763 mm), $d_{15°}$ 0,9652, $\alpha_D - 59°40'$, $n_{D20°}$ 1,4988, löslich in 17 Vol. 50-prozentigen und in 4 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Technische Präparate eigener Fabrikation:

$d_{15°}$ 0,963 bis 0,966, $\alpha_D + 57°30'$ bis $+60°$, $n_{D20°}$ 1,497 bis 1,500, löslich in 16 bis 20 Vol. 50-prozentigen, in 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Carvon ist ein ungesättigtes Keton, das mit Salzsäure eine flüssige[2]) und mit Bromwasserstoff eine bei 32° schmelzende Verbindung bildet[3]); aus der letzteren entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein mit Carvon isomeres Keton $C_{10}H_{14}O$, das Eucarvon[4]). Die durch Einwirkung von Brom aus dem Brom-

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **252** (1889), 129, Anm.

[2]) Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte **20** (1887), 487, 2071.

[3]) Ibidem 2071; Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811.

[4]) Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811; Wallach, Liebigs Annalen **305** (1899), 234; **339** (1905), 94.

wasserstoffcarvon entstehenden Körper, wie das Tribromid, $C_{10}H_{14}O \cdot HBr \cdot Br_2$, das Tetrabromid, $C_{10}H_{14}OBr_4$, und das Pentabromid, $C_{10}H_{13}OBr_5$, sind von Wallach[1]) untersucht worden.

Carvon gibt mit Bisulfit Salze der Carvondihydrosulfonsäure und addiert auch schweflige Säure. Mit Hydroxylamin liefert es ein gut kristallisierendes Oxim[2]), das, wenn es aus dem optisch aktiven Keton gewonnen ist, bei 72°[3]) schmilzt; durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Carvoxim entsteht inaktives Carvoxim vom Smp. 93°[4]).

Bei der Darstellung des Carvoxims ist darauf zu achten, daß dabei kein allzu großer Überschuß von Hydroxylamin angewandt wird, da sich sonst auch eine additionelle Verbindung von Carvoxim mit Hydroxylamin, $C_{10}H_{14}NOH \cdot NH_2OH$, (Smp. 174 bis 175°), bildet[5]). Wenn das frisch dargestellte Oxim nicht alsbald erstarrt, kann man es manchmal durch Übertreiben mit Wasserdampf zur Kristallisation bringen. Künstlich werden die Oxime des Carvons aus Limonen- und Dipentennitrosochlorid durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhalten[6]). Phenylhydrazin gibt mit Carvon ein bei 109 bis 110° schmelzendes Phenylhydrazon[7]), während Semicarbazid sich mit d- und l-Carvon zu Semicarbazonen verbindet, die bei 162 bis 163° schmelzen[8]). Das Semicarbazon des i-Carvons schmilzt im Gegensatz zum i-Carvoxim niedriger als die aktiven Verbindungen, nämlich bei 154 bis 156°[9]).

Durch Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvon und darauf folgende Abspaltung von Brom-

---

[1]) Liebigs Annalen **286** (1895), 119.

[2]) Goldschmidt, Berl. Berichte **17** (1884), 1578; Harries, Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig (1902), Bd. II. Teil 1, S. 939.

[3]) Wallach, Liebigs Annalen **246** (1888), 226.

[4]) Wallach, ibidem **245** (1888), 268.

[5]) Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen **279** (1894), 368; Harries u. Jablonski, Berl. Berichte **31** (1898), 1384; Harries, ibidem 1810.

[6]) Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Berichte **18** (1885), 2220; Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 256, 268; **246** (1888), 226.

[7]) Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811; s. dazu Goldschmidt, ibidem **17** (1884), 1578.

[8]) Baeyer, ibidem **27** (1894), 1923.

[9]) Baeyer, ibidem **28** (1895), 640.

wasserstoff entsteht Isocarvoxim, Smp. 142 bis 143° [1]), das durch verdünnte Säuren in eine aromatische Base, das Carvolin, übergeht [2]).

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht Carvon nicht, wie zu erwarten wäre, in den Alkohol $C_{10}H_{16}O$, Carveol, über, vielmehr werden sofort 4 Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, aufgenommen. (S. Seite 402). Reduziert man mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung, so werden zwar 2 Atome Wasserstoff angelagert, aber die entstehende Verbindung ist kein Alkohol, sondern ein Keton $C_{10}H_{16}O$, Dihydrocarvon [3]). Als Nebenprodukt entsteht ein bimolekulares Keton, das α-Dicarvelon, Smp. 148 bis 149° [4]).

Beim Schütteln von Carvon mit 40-prozentiger Schwefelsäure entsteht das bei 41 bis 42° schmelzende Oxydihydrocarvon [5]). Durch Kaliumpermanganat wird Carvon zu Oxyterpenylsäure, $C_8H_{12}O_5$, (Smp. 190 bis 192°) oxydiert [6]). Hieraus und aus den Oxydationsergebnissen, die Tiemann u. Semmler [7]) bei Dihydrocarveol und Dihydrocarvon erzielten, haben die Genannten für Carvon als wahrscheinlichste die obige, bereits früher von Wagner aufgestellte Formel abgeleitet.

Beim Erhitzen von Carvon mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Zinkchlorid oder Alkalien geht Carvon in das Benzolderivat Carvacrol, $C_6H_3 \cdot CH_3^{[1]} \cdot OH^{[2]} \cdot C_3H_7^{[4]}$, über. Eine ähnliche Atomverschiebung findet im Oxim des Carvons statt, wenn es mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht oder mit einer starken Alkalilösung auf 230 bis 240° erhitzt wird; dabei geht es in Carvacrylamin über [8]). Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure wird Carvoxim in p-Amidothymol, Smp. 173 bis 174°, umgelagert [9]).

---

[1]) Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte **20** (1887), 2073.

[2]) Goldschmidt, ibidem **26** (1893), 2086; Wallach, Liebigs Annalen **346** (1906), 266.

[3]) Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen **279** (1894), 377.

[4]) Wallach u. Schrader, ibidem 380; Wallach, ibidem **305** (1899), 223.

[5]) Rupe u. Schlochoff, Berl. Berichte **38** (1905), 1719.

[6]) Best, Berl. Berichte **27** (1894), 1218; Wallach, ibidem 1495.

[7]) Berl. Berichte **28** (1895), 2148.

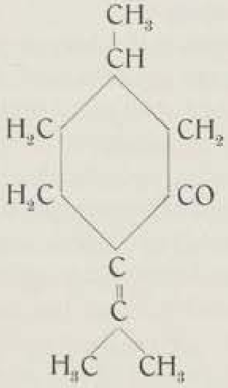
[8]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 118; **279** (1894), 374.

[9]) Wallach, Liebigs Annalen **279** (1894), 369.

Wird Carvon mit Ammoniumformiat erhitzt, so bildet sich Dihydrocarvylamin[1]); dieselbe Verbindung entsteht, wenn Carvoxim mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert wird[2]).

Carvon hat einen so charakteristischen Geruch, daß man es sofort daran erkennen kann. Will man es rein aus Fraktionen eines ätherischen Öles abscheiden, so kann dies mit Hilfe von Schwefelwasserstoff oder von neutralem Natriumsulfit geschehen (S. o.); bemerkt sei, daß die Schwefelwasserstoffverbindung nicht, wie Beyer[3]) angibt, bei 187° schmilzt, sondern erst bei 210 bis 211°[4]).

Pulegon.



Pulegon, ein Keton $C_{10}H_{16}O$, ist bisher nur in Ölen von Labiaten aufgefunden worden, in denen es oft in großer Menge und häufig in Gemeinschaft mit Menthol und Menthon vorkommt. Poleiöl enthält etwa 80% davon, auch Diptam-Dostenöl besteht zum großen Teil aus Pulegon, außerdem ist es nachgewiesen worden in den Ölen von *Hedeoma pulegioides, Pycnanthemum lanceolatum, Bystropogon origanifolius* und *Calamintha Nepeta*. In allen diesen Ölen kommt es nur in der rechtsdrehenden Form vor. Im canadischen Minzenöl, japanischen Pfefferminzöl

---

[1]) Leuckart u. Bach, Berl. Berichte **20** (1887), 113; Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3984.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 119.

[3]) Arch. der Pharm. **221** (1883), 285.

[4]) Claus u. Fahrion, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 365; Bericht von Schimmel & Co. April **1898**, 29, Anm.

und im Majoranöl hat man gleichfalls Pulegon nachgewiesen, es fehlen hier aber Angaben über die Drehung.

Da Poleiöl wesentlich aus Pulegon besteht, so kann man dieses Keton schon durch fraktionierte Destillation des Öles ziemlich rein erhalten; reiner gewinnt man es aus der Bisulfitverbindung, die sich beim längeren Schütteln des mit Alkohol (¼ Vol.) verdünnten Poleiöls mit Natriumbisulfitlösung ausscheidet[1]), oder aus seiner Verbindung mit neutralem Natriumsulfit; seine Reaktionsfähigkeit mit letzterem ermöglicht auch seine quantitative Bestimmung (vgl. hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Ketonbestimmung). Auch das durch Säuren spaltbare Semicarbazon kann zur Reinigung von Pulegon benutzt werden.

Synthetisch ist Pulegon auf Umwegen aus Citronellal dargestellt worden[2]); ein anderes, mit dem natürlichen nicht identisches Keton hat Wallach[3]) bei der Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton erhalten.

Pulegon ist eine anfangs farblose, bei längerem Stehen sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von an Menthon erinnerndem, pfefferminzähnlichem, süßlichem Geruch.

Für das nur durch Destillation gereinigte Keton fanden Beckmann und Pleissner[4]):

Sdp. 130 bis 131° (60 mm), d_{20° 0,9323, $[\alpha]_D + 22,89°$, n_D 1,47018.

Barbier[5]) gibt an:

Sdp. 222 bis 223°, d_{23° 0,9293, $[\alpha]_D + 25°15'$.

Für das aus der Bisulfitverbindung dargestellte Pulegon ermittelten Baeyer und Henrich[6]):

Sdp. 100 bis 101° (15 mm), $[\alpha]_D + 22,94°$,

und Wallach[7]):

Sdp. 221 bis 222°, d 0,936, n_D 1,4846.

---

[1]) Baeyer, Berl. Berichte **28** (1895), 652.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 913; **30** (1897), 22.

[3]) Berl. Berichte **29** (1896), 1597, 2955; Liebigs Annalen **300** (1898), 267.

[4]) Liebigs Annalen **262** (1891), 3, 4, 20.

[5]) Compt. rend. **114** (1892), 126.

[6]) Berl. Berichte **28** (1895), 653.

[7]) Ibidem 1965.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachtet:

d_{15^0} 0,939 bis 0,941, $\alpha_D + 20$ bis $+ 23^0$, n_{D20^0} 1,484 bis 1,488, löslich in 4,5 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Für ein reines, aus der Sulfitverbindung regeneriertes Präparat wurde bestimmt:

Sdp. 224° (750 mm), 93 bis 94° (8 bis 9 mm), 85° (5 mm), d_{15^0} 0,9405, $\alpha_D + 20^0 48'$, n_{D20^0} 1,48796.

Als ungesättigte Verbindung liefert Pulegon mit Brom ein, flüssiges, Dibromid, aus dem durch Kochen mit Natriummethylat Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht, von der sich eine große Reihe von Derivaten ableiten, und die als Ausgangspunkt für ausgedehnte Untersuchungen gedient hat. Mit Chlor- und Bromwasserstoff entstehen kristallisierende Additionsprodukte[1]).

Pulegon zeigt den Charakter eines Ketons; bei vorsichtiger Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet sich jedenfalls zunächst der Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Pulegol[2]), bei weiterer Wasserstoffzufuhr entsteht das gesättigte l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$[3]).

Wird Pulegon mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Alkali gekocht oder mit Wasser im Autoklaven auf 250° erhitzt, so wird es unter Wasseraufnahme in Aceton und 1,3-Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, gespalten[4]).

Pulegon reagiert zwar mit Hydroxylamin, doch ist ein Oxim des normalen Ketons noch nicht bekannt. Was man bisher dafür hielt, ist Isopulegonoxim, da, wie Wallach[5]) nachwies, bei Gegenwart von Alkali und Hydroxylamin eine Isomerisation des Pulegons zu (aktivem) Isopulegon eintritt. Gleichzeitig wird das Pulegon hierbei durch das Alkali ziemlich weitgehend in der oben angegebenen Weise hydrolytisch gespalten, so daß die Ausbeute an Oxim sehr zu wünschen übrig läßt. Die besten Resultate erhielt Wallach[6]) nach folgender Vorschrift:

---

[1]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen **262** (1891), 21; Baeyer u. Henrich, Berl. Berichte **28** (1895), 653.

[2]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 914.

[3]) Beckmann u. Pleissner, loc. cit. 30.

[4]) Wallach, Liebigs Annalen **289** (1896), 338; **365** (1909), 243.

[5]) Liebigs Annalen **365** (1909), 240.

[6]) Ibidem 244.

10 g Pulegon werden in 30 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine Auflösung von 30 g festem Kali in 20 ccm Wasser hinzugefügt und sodann eine Auflösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser möglichst schnell eingetragen. Dabei ist aber darauf zu achten, daß bei diesen Operationen die Temperatur der Reaktionsmasse 75° nicht überschreitet. Erst zuletzt wird das Produkt noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 85° erwärmt.

Nach dem Erkalten gießt man die Masse auf Eis und überläßt sie einige Zeit sich selbst. Dann äthert man das Oxim, das sich gewöhnlich in großen Flocken abscheidet, aus, destilliert von der abgehobenen ätherischen Lösung den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oxim scheidet sich in der Vorlage sofort in Form feiner Nadeln ab, die auf Asbest abfiltriert und umkristallisiert werden. Aus Äther und Ligroin umkristallisiert, schmilzt es bei 120 bis 121°. Durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es Wallach gelungen, den Schmelzpunkt schließlich auf 123 bis 124° zu bringen. Das Oxim ist linksdrehend, $[\alpha]_{D22^\circ} - 25{,}833^\circ$. Beim Erwärmen des Oxims mit Oxalsäure erhält man Isopulegon, während durch Erhitzen mit Schwefelsäure Pulegon wiedergewonnen wird, indem die Schwefelsäure das Isopulegon wieder zu Pulegon invertiert.

Außer diesem Oxim sind noch zwei weitere Reaktionsprodukte des Pulegons mit Hydroxylamin bekannt, nämlich eine bei 155 bis 157° schmelzende, durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung im Pulegon entstehende Verbindung $C_{10}H_{16}O, NH_2OH$[1]) und ein Dioxim (Oxaminooxim), $C_{10}H_{16}NOH.NH_2OH$, vom Smp. 118°[2]).

Das durch Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon entstehende Semicarbazon schmilzt bei 167,5 bis 168°[3]). Es ist in Äther schwer löslich.

Schneller und einfacher soll nach Baeyer und Henrich[4]) der Nachweis durch das charakteristische Bisnitrosopulegon zu

[1]) Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen **262** (1891), 6; Wallach, ibidem **365** (1909), 246.

[2]) Semmler, Berl. Berichte **38** (1905), 146.

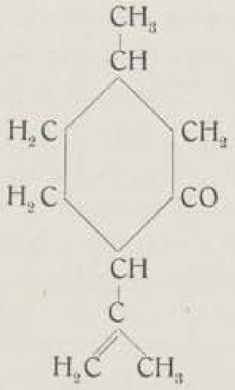
[3]) Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 246.

[4]) Berl. Berichte **28** (1895), 654; vergl. Baeyer u. Prentice, Berl. Berichte **29** (1896), 1078; Gage, Pharm. Review **16** (1898), 413.

führen sein. Um dieses darzustellen wird eine durch eine gute Kältemischung abgekühlte Lösung von 2 ccm Pulegon oder pulegonhaltigen Öles in 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit mit einer ganz geringen Menge Salzsäure versetzt; nach kurzer Zeit soll sich die Bisnitrosoverbindung in Gestalt feiner Nadeln vom Smp. 81,5° abscheiden, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Petroläther rein zu erhalten sind; beim Umkristallisieren zersetzen sie sich. Isopulegon gibt diese Reaktion nicht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht Pulegon unter Abspaltung von Aceton in aktive, bei 84 bis 85° schmelzende β-Methyladipinsäure, $C_7H_{10}O_4$, über; diesem Ergebnis entsprechend hat Semmler[1]) dem Pulegon die oben befindliche Formel gegeben, die die leichte Spaltbarkeit in Aceton und Methylhexanon erklärlich erscheinen läßt.

Isopulegon.



Dieses Keton, das bisher noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist, soll hier nur kurz erwähnt werden. Es läßt sich in der auf S. 464 beschriebenen Weise aus Pulegon über das Oxim darstellen. Außerdem kann man es aus Pulegonhydrobromid durch Behandlung mit basischem Bleinitrat gewinnen[2]) oder aus Citronellal durch Überführung desselben

[1]) Berl. Berichte **25** (1892), 3515.

[2]) Harries u. Roeder, Berl. Berichte **32** (1899), 3368.

in Isopulegol (s. S. 403) und Oxydation des letzteren zu Isopulegon[1]).

Während nach den beiden erstgenannten Methoden ein einheitliches, aktives Produkt erhalten wird, entsteht bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Gemisch von aktivem und inaktivem Keton, deren Mengenverhältnis zueinander je nach den Versuchsbedingungen wechselt[2]). Das aktive Isopulegon liefert ein gleichfalls aktives Oxim vom Smp. 120 bis 121° (resp. 123 bis 124°, s. S. 464), das inaktive ein inaktives Oxim, dessen Schmelzpunkt Wallach zu 138 bis 139°[3]) ermittelte. Die Trennung der beiden Oxime gelingt nach Wallach am besten durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin das niedrig schmelzende Oxim leichter löslich ist; es ist aber nur schwer völlig frei von dem höher schmelzenden Oxim zu erhalten und zeigt daher meist einen unscharfen Schmelzpunkt.

Dem aktiven Isopulegon entspricht ein in Äther leicht lösliches, bei 172 bis 174° schmelzendes Semicarbazon, dem inaktiven ein in Äther schwer lösliches vom Smp. 182 bis 183°.

Für ein aus d-Citronellal erhaltenes Isopulegon geben Tiemann und Schmidt[4]) folgende Eigenschaften an:

Sdp. 90° (12 mm), $d_{17,5°}$ 0,9213, $\alpha_D + 10°15'$, n_D 1,4690.

Harries und Roeder[5]) beobachteten an einem aus Pulegonhydrobromid gewonnenen Präparat:

Sdp. 98 bis 100° (13 mm), $d_{19,5°}$ 0,9192, $\alpha_D - 7°8'$.

Zur Charakterisierung können die erwähnten Derivate dienen.

---

[1]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 22; Tiemann, ibidem **32** (1899), 825.

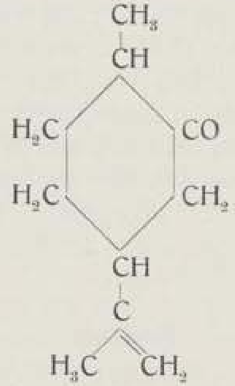
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 253. Harries u. Roeder nahmen die Existenz zweier stereoisomerer Ketone, α- und β-Isopulegon, an. Berl. Berichte **32** (1899), 3362. Ersteres ist mit dem aktiven, letzteres mit dem inaktiven Isopulegon identisch.

[3]) Harries u. Roeder sowie Semmler fanden 143°, was Wallach (loc. cit.) darauf zurückführt, daß diese Beobachter von aktiven Bestandteilen ganz freie Präparate in Händen hatten.

[4]) Berl. Berichte **30** (1897), 28.

[5]) loc. cit. 3371.

Dihydrocarvon.



Dieses Keton wurde erst in neuerer Zeit im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) im Kümmelöl nachgewiesen.

Künstlich wird es erhalten aus Dihydrocarveol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung[2]) oder durch direkte Reduktion des Carvons mit Zinkstaub und Alkali oder Eisessig[3]); nebenbei entsteht immer ein wenig Dihydrocarveol.

Dihydrocarvon verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit[2]) und läßt sich mit Hilfe dieser Verbindung in reinem Zustande gewinnen.

Es ist eine gleichzeitig nach Menthon und Carvon riechende Flüssigkeit, für die Wallach (loc. cit.) folgende Eigenschaften angibt:

Sdp. 221 bis 222°, d_{19° 0,928, n_{D19° 1,47174. Die Drehung wechselt je nach dem Ausgangsmaterial, d-Carvon liefert linksdrehendes, l-Carvon rechtsdrehendes Dihydrocarvon.

Schimmel & Co. (loc. cit.) führen für ein aus Kümmelöl isoliertes Dihydrocarvon folgende Konstanten an:

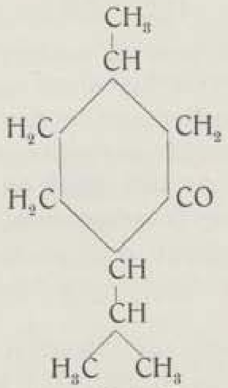
Sdp. 221° (735,5 mm), d_{15° 0,9297, α_D — 16° 18′, n_{D20° 1,47107.

Als charakteristische Verbindungen sind zu erwähnen: Das Dibromid, das sich nach Wallach[4]) leicht bildet durch Eintropfen von Brom in die Lösung von Dihydrocarvon in Eis-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 50.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 115.
[3]) Wallach u. Schrader, ibidem **279** (1894), 377.
[4]) Ibidem **279** (1894), 389; **286** (1895), 127.

essig-Bromwasserstoffsäure. Die aktiven Modifikationen des Dibromids schmelzen bei 69 bis 70°, das razemische Gemisch bei 96 bis 97°. Das aktive Oxim schmilzt bei 88 bis 89°, das razemische Gemisch bei 115 bis 116°. Die Oxime drehen in demselben Sinne wie die zugehörigen Ketone[1]). Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wird von Wallach[2]) zu 189 bis 191°, von Harries und Roeder[3]) für ein mit Äther gewaschenes Präparat zu 201 bis 202° angegeben. Zur Charakterisierung des Dihydrocarvons können, neben den Konstanten, die erwähnten Verbindungen dienen.

Menthon.



Menthon, $C_{10}H_{18}O$, kommt in beiden optischen Modifikationen in der Natur vor. Als d-Menthon hat man es nachgewiesen im Öl von *Barosma pulchellum* und im Pennyroyal- oder amerikanischen Poleiöl (von *Hedeoma pulegioides*); als l-Menthon im Réunion-Geraniumöl, Buccoblätteröl, Pfefferminzöl und Pennyroyalöl. Im Poleiöl (von *Mentha Pulegium*), im Öl von *Bystropogon origanifolius* und im Cassieblütenöl (?) ist gleichfalls Menthon gefunden worden, in den betreffenden Arbeiten ist aber die Drehung nicht angegeben.

Da sich Menthon mit Bisulfiten nicht verbindet und durch fraktionierte Destillation allein von den begleitenden Verbindungen nicht zu befreien ist, so kann es nur mit Hilfe seines Oxims oder

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 117; **279** (1894), 381.
[2]) Berl. Berichte **28** (1895), 1960.
[3]) Ibidem **32** (1899), 3372, Anm.

Semicarbazons aus den betreffenden Ölfraktionen isoliert werden; es ist jedoch zu beachten, daß sich bei der Spaltung dieser Verbindungen, die meist durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird, das Drehungsvermögen des Ketons ändert.

Durch Oxydation des Menthols mit dem von Beckmann empfohlenen Chromsäuregemisch gelangt man leicht zu reinem l-Menthon mit normalem Drehungsvermögen[1]).

Auf synthetischem Wege ist Menthon mehrfach erhalten worden.

Reines Menthon ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die Pfefferminzgeruch und schwach kühlenden, bitteren Geschmack besitzt. Für das aus Menthol durch Oxydation gewonnene Keton fand Beckmann:[2])

Sdp. 207°, $d_{20°}$ 0,8960, $[\alpha]_{D20°}$ — 28,18°, $n_{D12°}$ 1,4525

und ferner Binz:

$d_{24°}$ 0,8934, $[\alpha]_{D24°}$ — 27,67°[3]).

Das aus dem Semicarbazon (Smp. 184°) regenerierte Menthon besitzt nach Wallach:

Sdp. 208°, d 0,894, n_D 1,4496[4]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet:

$d_{15°}$ 0,894 bis 0,899, α_D — 20°27′ bis — 26°10′, $n_{D20°}$ 1,450 bis 1,451, löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

$d_{15°}$ 0,8971, α_D — 26°10′, $[\alpha]_D$ — 29,17°.

Wird l-Menthon bei niederer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so geht es in das rechtsdrehende Isomere über[5]). Auf diese Weise erhielt Beckmann scheinbar ein d-Menthon von gleicher Drehungsintensität ($[\alpha]_D$ + 28,1°) wie das angewandte l-Menthon ($[\alpha]_D$ — 28,5°); es stellte sich aber heraus, daß ersteres nicht der optische Antipode des letzteren war, sondern aus einem Gemisch von unverändertem l-Menthon mit einem stärker drehenden d-Isomenthon bestand. Ein sehr hoch drehendes d-Isomenthon bekam er auf folgendem Wege: Menthonoxim wurde reduziert, das dabei entstehende Menthyl-

[1]) Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.

[2]) Ibidem, 327.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), 727.

[4]) Berl. Berichte 28 (1895), 1963.

[5]) Beckmann, loc. cit. 334.

amin mit salpetriger Säure behandelt und das gebildete Menthol oxydiert. Das Isomenthon zeigte die spezifische Drehung $+93,2^{\circ}$ [1]).

Beckmann ist der Ansicht, daß dieser Drehungswechsel durch Behandlung mit Säuren unter intermediärer Enolisierung erfolgt; dafür spricht auch die Beobachtung von Mannich und Hâncu[2]), daß sich aus l-Menthon ($[\alpha]_D - 22,4^{\circ}$) durch längeres Erhitzen mit Acetanhydrid auf 240° der Ester des 1-Methyl-4-metho-äthylcyclohexen-(2 oder 3)-ol-3 (Sdp. 98° bei 11 mm; $\alpha_D + 6,65^{\circ}$) bildet, aus dem durch Verseifung ein rechtsdrehendes Menthon ($\alpha_D + 1,54^{\circ}$ im 20 mm-Rohr) entsteht.

Überhaupt ist die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Menthon sehr bemerkenswert.

Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in den zugehörigen sekundären Alkohol l-Menthol, $C_{10}H_{20}O$, über; daneben entstehen geringe Mengen eines schwach rechts drehenden Isomenthols, bei Verwendung indifferenter Lösungsmittel auch das bei 94° schmelzende Menthopinakon[3]).

Mit Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung kondensiert sich das l-Menthon leicht zu dem bei 60 bis 61° schmelzenden l-Menthonoxim[4]); die anderen Modifikationen des Menthons geben höher schmelzende oder flüssige Oxime.

Wird das Oxim mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in ein aliphatisches Nitril, $C_9H_{17}CN$, über, das bei weiterer Umwandlung Verbindungen liefert, die große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellalreihe aufweisen[5]). Durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus dem l-Menthonoxim ein Laktam, das Menthonisoxim, Smp. 119°[6]).

Semicarbazid reagiert auf Menthon unter Bildung des in Nadeln kristallisierenden, bei 184° schmelzenden Semicarbazons[7]).

---

[1]) Berl. Berichte **42** (1909), 847.

[2]) Berl. Berichte **41** (1908), 570.

[3]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 18, 30.

[4]) Beckmann, Liebigs Annalen **250** (1889), 330; Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 157; **278** (1894), 304.

[5]) Wallach, Liebigs Annalen **278** (1894), 308; **296** (1897), 120; **312** (1900), 171.

[6]) Beckmann u. Mehrländer, Berl. Berichte **20** (1887), 1508; Wallach, Liebigs Annalen **278** (1894), 304.

[7]) Wallach, Berl. Berichte **28** (1895), 1963; Beckmann, Liebigs Annalen **289** (1896), 366.

Zu erwähnen sind auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 155 bis 157° und das bei 177° schmelzende Semioxamazon.

Wird Menthon mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert, so bildet sich zunächst eine flüssige Ketonsäure $C_{10}H_{18}O_3$ (Keto- oder Oxymenthylsäure)[1], die bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch in die zweibasische β-Methyladipinsäure (β-Pimelinsäure Arths)[2]) übergeht, also in dasselbe Abbauprodukt, das auch aus Pulegon und Citronellal entsteht.

Läßt man Isoamylnitrit und Salzsäure in der Kälte auf Menthon einwirken, so bildet sich neben Bisnitrosomenthon, $(C_{10}H_{17}O \cdot NO)_2$, Smp. 112,5°, das bei 103° schmelzende Oxim der Ketomenthylsäure, des ersten Oxydationsproduktes des Menthons[3]).

Wirkt Brom (2 Mol.) auf Menthon (1 Mol.) in Chloroformlösung ein, so entsteht ein kristallisierendes Dibrommenthon, $C_{10}H_{16}Br_2O$ (Smp. 79 bis 80°), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin in Thymol überführbar ist[4]).

Diese Umwandlungen, sowie auch die von Jünger und Klages[5]) bewirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol, stehen im Einklang mit der ihm zugeschriebenen, obenstehenden Formel, die auch die Verwandtschaft des Menthons mit dem Pulegon zum Ausdruck bringt.

Um Menthon zu identifizieren, benutzt man entweder das Semicarbazon oder das Oxim, deren Darstellung in üblicher Weise erfolgt. Zur weiteren Charakterisierung kann man das Keton zu Menthol reduzieren und dieses in den Benzoësäureester überführen (s. Menthol). Über quantitative Menthonbestimmung siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Ketonbestimmung.

---

[1]) Beckmann u. Mehrländer, Liebigs Annalen **289** (1896), 368.

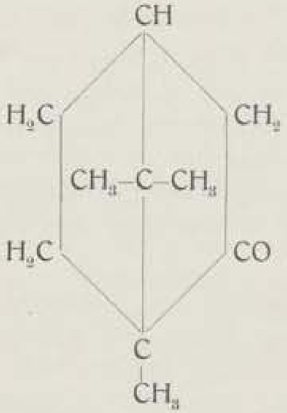
[2]) Arth, Annales de Chim. et Phys. VI. **7** (1886), 433; Beckmann u. Mehrländer, loc. cit. 378; Manasse u. Rupe, Berl. Berichte **27** (1894), 1818.

[3]) Baeyer u. Manasse, Berl. Berichte **27** (1894), 1913, 1914; s. auch Baeyer u. Oehler, Berl. Berichte **29** (1896), 27.

[4]) Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte **29** (1896), 418.

[5]) Berl. Berichte **29** (1896), 315.

Campher.



d-Campher, zum Unterschiede vom Borneocampher (d-Borneol) auch Japan- oder Laurineencampher genannt, wird neben Campheröl im Großen durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze von *Cinnamomum Camphora* gewonnen; d-Campher ist außerdem gefunden worden im Siam-Cardamomenöl, amerikanischen Wurmsamenöl, Campherblätteröl, Sassafrasöl, Apopinöl (?), Rosmarinöl, Spiköl, Öl von *Lavandula Stoechas*, Réunion-Basilicumöl, Öl von *Basilicum canum*, Dalmatiner Salbeiöl; l-Campher in einem Salbeiöl (*Salvia grandiflora* ?), Öl von *Artemisia Herba-alba*, *A. cana* (?), Mutterkrautöl, Rainfarnöl und Öl von *Blumea balsamifera*; i-Campher im Öl von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*. Auch liegen noch einige Angaben über das Vorkommen des Camphers vor, wobei aber die Drehungsrichtung nicht angegeben ist. So beim Öl von *Piper camphoriferum*, *P. angustifolium* var. *ossanum*, Zimtwurzelöl und Seychellen-Zimtrindenöl. Erwähnt sei auch, daß Campher vielleicht durch ein Tier, *Polyzonium rosalbum*, ausgeschieden wird[1]).

Synthetisch ist Campher durch trockne Destillation des Blei-[2]) oder Calciumsalzes[3]) der Homocamphersäure (Hallers Hydroxycamphocarbonsäure) erhalten worden; diese Synthese

[1]) Cook, Chem. Zentralbl. 1901, I. 191.

[2]) Haller, Contrib. à l'étude du camphre. Thèse. Nancy 1879, p. 34; Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 324.

[3]) Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 5.

war aber eine nur teilweise, da die Homocamphersäure aus einem Derivat des Camphers dargestellt worden war. Von Komppa[1]) ist später eine vollständige Synthese des Camphers ausgeführt worden, indem es ihm gelang, auch die Camphersäure synthetisch zu gewinnen.

Campher läßt sich aus den Ölen oft schon durch Ausfrieren, eventuell nach vorhergegangener Fraktionierung, abscheiden. Er bildet eine körnig-kristallinische, farblose, durchscheinende Masse, die sehr zur Sublimation neigt, sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst und einen charakteristischen Geruch besitzt. Kleine Stückchen auf Wasser geworfen rotieren lebhaft. Seine Eigenschaften sind nach den verschiedenen Beobachtern folgende:

d_{18° 0,9853 (an l-Campher bestimmt)[2]);

Smp. 176,3 bis 176,5°, Sdp. 209,1° (759 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf)[3]);

Smp. 178,4°, $[\alpha]_D$ + 41,44° und — 42,76°[4]);

Smp. 175°, Sdp. 204°[5]);

Smp. 175°, Sdp. 204°, $[\alpha]_D \pm 44{,}22°$ in 20-prozentiger alkoholischer Lösung[6]).

Der Weltverbrauch von Campher ist außerordentlich groß, namentlich werden zur Herstellung von Celluloidwaren enorme Mengen verarbeitet, aber auch zur Fabrikation von rauchlosem Pulver, zu Desinfektions- und medizinischen Zwecken findet er ausgedehnte Verwendung. Dieser große Bedarf hat Veranlassung zu seiner synthetischen Darstellung aus Terpentinöl im Großen gegeben, und die Aufgabe ist auch gelöst worden. Im allgemeinen werden zwei Wege dazu eingeschlagen: Pinen wird entweder durch Salzsäure in Bornylchlorid übergeführt, das über Camphen und Isoborneol in Campher umgewandelt werden kann, oder Pinen wird hierzu direkt in Ester des Borneols resp. Isoborneols verwandelt.

---

[1]) Berl. Berichte **36** (1903), 4332; **41** (1908), 4470; Liebigs Annalen **368** (1909), 110; **370** (1909), 209.

[2]) Chautard, Jahresber. d. Chem. **1863**, 555.

[3]) Foerster, Berl. Berichte **23** (1890), 2983.

[4]) Haller, Compt. rend. **105** (1887), 229.

[5]) Landolt, Liebigs Annalen **189** (1877), 333.

[6]) Beckmann, Liebigs Annalen **250** (1889), 353. — Über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf das Drehungsvermögen s. Landolt loc. cit. u. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. **9** (1892), 701.

Der Campher hat überhaupt von jeher das Interesse der Chemiker erregt, und seine Literatur ist zu einem bedeutenden Umfange angewachsen. Dem Zwecke dieses Buches entsprechend, sollen hier nur die für seine Charakterisierung besonders geeigneten Verbindungen berücksichtigt werden.

Seiner chemischen Natur nach ist der Campher, $C_{10}H_{16}O$, ein Keton, das sich nicht mit Bisulfit verbindet. Hydroxylamin reagiert damit unter Bildung des Oxims (s. u.), aus dem sich jedoch das reine Keton nicht wieder erhalten läßt, da es beim Behandeln mit Säuren Wasser abspaltet und in das Amid resp. die Nitrile, der Campholensäure, $C_9H_{15}\cdot CN$ übergeht.

Wird Campheroxim in äthyl- oder besser amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entstehen zwei isomere Bornylamine (Smp. 163° und 180°)[1]; eine ähnliche, bei 159 bis 160° schmelzende Base wird beim Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat auf 220 bis 230° erhalten[2]).

Bei der Reduktion geht Campher unter Aufnahme von Wasserstoff in den Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Borneol, über; erfolgt diese Anlagerung in indifferenten Lösungsmitteln, so entsteht neben wenig Isoborneol auch Campherpinakon, Smp. 157 bis 158°[3]), während in alkoholischer Lösung wesentlich ein Gemisch von Borneol und Isoborneol erhalten wird[4]).

Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur zweibasischen Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (Smp. der aktiven Verbindung 187°, der inaktiven 204 bis 205°), und weiterhin zur dreibasischen Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$ (Smp. 139°). Aus der Konstitution der Zersetzungsprodukte dieser Säuren sind vielfach Schlüsse auf die Konstitution des Camphers gezogen worden; von den vielen für dieses Keton vorgeschlagenen Formeln ist zur Zeit die oben angegebene Bredtsche[5]) jetzt allgemein anerkannt.

Wasserentziehende Mittel wirken sehr energisch auf Campher ein; so entsteht durch Phosphorsäureanhydrid p-Cymol, durch

[1]) Forster, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 386.

[2]) Leuckart u. Bach, Berl. Berichte **20** (1887), 104; Wallach u. Griepenkerl, Liebigs Annalen **269** (1892), 347.

[3]) Beckmann, Berl. Berichte **27** (1894), 2348; Liebigs Annalen **292** (1896), 1.

[4]) Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 35.

[5]) Berl. Berichte **26** (1893), 3049.

konz. Schwefelsäure und Zinkchlorid bilden sich neben diesem noch andere Produkte. Bei der Einwirkung von Jod wird Carvacrol erhalten.

Zur Identifizierung des Camphers benutzt man das Oxim. Diese von Nägeli[1]) entdeckte Verbindung stellt man am besten nach dem Verfahren von Auwers[2]) dar, indem man eine Lösung von 10 T. Campher in der 10 bis 20fachen Menge 90-prozentigen Alkohols mit einer Auflösung von 7 bis 10 T. Hydroxylaminchlorhydrat und 12 bis 17 T. Natronlauge versetzt und solange im siedenden Wasserbade digeriert, bis sich der auf Zusatz von Wasser zunächst ausgeschiedene Körper klar in Natronlauge löst. Das durch Wasser ausgefällte Oxim wird aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert; es schmilzt bei 118 bis 119°[3]) und ist, wenn aus d-Campher bereitet, linksdrehend, während das Oxim des l-Camphers Rechtsdrehung zeigt[4]). In alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D \pm 41,3°$.

Zum Nachweis des Camphers können ferner noch herangezogen werden das bei 236 bis 238° schmelzende Semicarbazon, das p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 101°[5]), die bei 80 bis 81° schmelzende Oxymethylenverbindung und die Benzylidenverbindung, deren aktive Formen bei 95 bis 96° und deren inaktive bei 78° schmelzen.

Oft hat man Campher neben Borneol nachzuweisen. Nach dem Verfahren von Haller[6]) erwärmt man das Gemisch mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und macht alkalisch, wodurch der entstandene saure Borneolester in Lösung geht. Der Campher kann der alkalischen Lösung dann mit Äther entzogen werden. Ferner kann man das Borneol z. B. mit Bernsteinsäure oder Stearinsäure in hochsiedende Ester überführen, von denen der Campher durch Wasserdampfdestillation zu trennen ist. Nach einem anderen Verfahren wird das Gemisch oximiert und das entstande Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure

---

[1]) Berl. Berichte **16** (1883), 497.

[2]) Berl. Berichte **22** (1889), 605.

[3]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 10; Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen **289** (1896), 6.

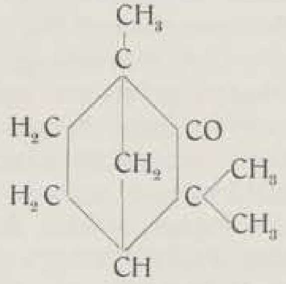
[4]) Beckmann, Liebigs Annalen **250** (1889), 354.

[5]) Tiemann, Berl. Berichte **28** (1895), 2191.

[6]) Compt. rend. **108** (1889), 1308.

in Lösung gebracht. Durch Ausäthern wird aus dem Gemisch das Borneol entfernt, doch muß die ätherische Lösung noch mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, da der Äther auch etwas Campheroxim aufnimmt.

Fenchon.



Eine dem Campher sehr ähnliche, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}O$ ist das Fenchon, das in ätherischen Ölen in beiden optisch aktiven Modifikationen vorkommt; d-Fenchon ist in Fenchelölen enthalten, während l-Fenchon einen Bestandteil des Thujaöles ausmacht. Das d-Fenchon ist außerdem im Öl von *Lavandula Stoechas* aufgefunden worden. Von dem im Öl von *Thuja plicata* nachgewiesenen Fenchon ist die Drehungsrichtung nicht angegeben.

Zu seiner Reinigung[1]) befreit man die fenchonhaltigen, bei etwa 190 bis 195° siedenden Fraktionen durch Oxydation mit konz. Salpetersäure oder Permanganatlösung von Beimengungen; Fenchon ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird hierbei nur wenig angegriffen. Ist das Fenchon durch diese Behandlung schon ziemlich rein geworden, so erstarrt es in der Kälte und kann dann durch Kristallisation und Entfernung der flüssig bleibenden Anteile weiter gereinigt werden. Doch ist Fenchon auf diese Weise von geringen Mengen Campher, der sich bei dem Verfahren eventuell auch aus Borneolestern bilden kann, nicht zu befreien. Methoden zur Trennung dieser beiden Ketone sind weiter unter angegeben. Künstlich ist Fenchon durch Oxydation von Fenchylalkohol zu erhalten.

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 130.

Das reine Fenchon ist eine wasserhelle, etwas ölige Flüssigkeit, die einen intensiv campherartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt. Seine physikalischen Eigenschaften werden von Wallach[1]) wie folgt angegeben:

Smp. + 5 bis 6°, $d_{19°}$ 0,9465, $d_{23°}$ 0,943, $[\alpha]_{D18°}$ + 71,97° resp. — 66,94° (in alkoholischer Lösung)[2]), $n_{D19°}$ 1,46306.

Für ein aus dem Semicarbazon regeneriertes d-Fenchon wurde von Wallach[3]) bestimmt:

Sdp. 192 bis 193°, $d_{18°}$ 0,948, $[\alpha]_D$ + 62,76°, resp. + 68,43° (in 13,76-prozentiger alkoholischer Lösung), $n_{D18°}$ 1,46355.

Die Konstitution des Fenchons dürfte durch die obige, von Semmler[4]) aufgestellte Formel zum Ausdruck kommen, die auch durch die späteren Arbeiten anderer Forscher[5]) mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

In seinem chemischen Verhalten ähnelt das Fenchon sehr dem Campher. Es ist namentlich von Wallach eingehend untersucht worden; im nachstehenden ist aber nur das berücksichtigt, was zur bequemen Identifizierung der Verbindung geeignet erscheint.

Ebensowenig wie Campher verbindet sich Fenchon mit Bisulfit, es ist aber auch gegen Phenylhydrazin indifferent; dagegen liefert es mit Hydroxylamin[6]) ein Oxim, das man zweckmäßig nach der von Wallach[7]) gegebenen Vorschrift darstellt. Danach werden einer Lösung von 5 g Fenchon in 80 ccm absoluten Alkohols eine Auflösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 11 g heißen Wassers und 6 g gepulverte Pottasche zugesetzt. Nach einigem Stehen kristallisiert, namentlich wenn etwas Alkohol verdunstet, das Oxim aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol, Essigäther oder Äther zu reinigen ist. Die aktiven Formen haben den Smp. 164 bis 165°, die inaktive Form schmilzt

---

[1]) Liebigs Annalen **263** (1891), 131; **272** (1893), 102.

[2]) Diese niedrige Drehung erklärt sich durch einen geringen Camphergehalt des verwendeten Präparats. Wallach, Liebigs Annalen **353** (1907), 215.

[3]) Liebigs Annalen **362** (1908), 195, Anm.

[4]) Chem. Ztg. **29** (1905), 1313; Berl. Berichte **39** (1906), 2581; **40** (1907), 439.

[5]) Bouveault u. Levallois, Compt. rend. **146** (1908), 180; Wallach, Liebigs Annalen **369** (1909), 63.

[6]) Wallach, Liebigs Annalen **263** (1891), 136.

[7]) Liebigs Annalen **272** (1893), 104.

bei 158 bis 160°. Das Fenchonoxim verhält sich insofern dem Campheroxim gleich, als es durch Wasserabspaltung in die Nitrile der den Campholensäuren isomeren Fencholensäuren, $C_{10}H_{15}N$, übergeht.

Durch Reduktion entsteht aus dem aktiven Fenchon der bei 45° schmelzende Fenchylalkohol, $C_{10}H_{18}O$[1]); dabei findet Drehungswechsel statt, sodaß aus d-Fenchon sich l-Fenchylalkohol bildet und umgekehrt. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Fenchon neben Essig- und Oxalsäure Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (COOH)_2$, Smp. 188 bis 189°[2]), bei Anwendung von konz. Salpetersäure auch Isocamphoronsäure und Dimethyltricarballylsäure[3]).

Wie Campher bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid p-Cymol liefert, so gibt Fenchon bei derselben Behandlung m-Cymol. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure geht Fenchon in 4-Acetyl-1,2-xylol über[4]).

Semmler[5]) konnte aus Fenchon durch Behandlung mit Natriumamid ein bei 94° schmelzendes Dihydrofencholensäureamid darstellen.

Das Semicarbazon des Fenchons bildet sich nur außerordentlich langsam und erst in letzter Zeit ist von Wallach[6]) ein bequemer Weg zu seiner Darstellung angegeben worden: 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit dem Reagens eine Auflösung von 10 g Fenchon in 50 ccm Alkohol vermischt. Man läßt die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zwei Wochen stehen und destilliert dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf. Es geht Alkohol und unverbrauchtes Fenchon über, während in dem Destillationsrückstande das in kochendem Wasser nicht ganz unlösliche Semicarbazon teils auskristallisiert, teils in kompakter Masse zurückbleibt. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen kristallisiert es in scharf ausgebildeten,

---

[1]) Liebigs Annalen **263** (1891), 143.

[2]) Wallach, ibidem **263** (1891), 134.

[3]) Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. **73** (1898), 708.

[4]) Marsh, Journ. chem. Soc. **75** (1899), 1058; Wallach, Liebigs Annalen **315** (1901), 295.

[5]) Berl. Berichte **39** (1906), 2578.

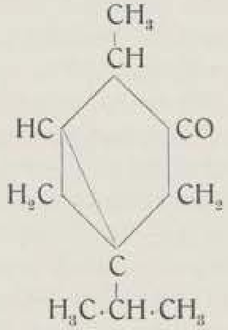
[6]) Liebigs Annalen **353** (1907), 211.

centimetergroßen, glänzenden, dicken rhombischen Prismen, die bei 182 bis 183° schmelzen. Die inaktive Form schmilzt bei 172 bis 173° und besitzt geringeres Kristallisationsvermögen.

Da sich das Semicarbazon des Camphers viel schneller bildet, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung von Campher aus Fenchon benutzt werden[1]). Eine andere, von Semmler[2]) angegebene Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten beider Ketone beim Kochen mit Natrium. Campher reagiert dabei unter Bildung von Natriumcampher, während Fenchon unverändert bleiben soll. Durch Untersuchungen Wallachs[3]) hat sich aber herausgestellt, daß auch Fenchon beim Kochen mit Natrium nicht unverändert bleibt, sondern schließlich ebenso vollständig umgewandelt werden kann wie Campher, nur geht die Reaktion viel langsamer vor sich. Es ist also zu beachten, daß bei einer Trennung des Fenchons vom Campher durch Destillation über Natrium große Verluste eintreten.

Schließlich sei noch auf eine neuerdings von Leroide[7]) mit Hilfe von Aluminiumchlorid ausgeführte Trennung hingewiesen.

Thujon.



Thujon, $C_{10}H_{16}O$, kommt in zwei physikalisch isomeren Formen vor, nämlich als linksdrehendes α-Thujon und als rechtsdrehendes β-Thujon (Tanaceton Semmlers). Die beiden Modi-

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **353** (1907), 213 ff.

[2]) Berl. Berichte **40** (1907), 4591.

[3]) Liebigs Annalen **369** (1909), 65.

[7]) Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober **1909**, 38; Bericht von Schimmel & Co. April **1910**, 185.

fikationen sind keine optischen Antipoden. Sie lassen sich durch ihre Semicarbazone scharf auseinanderhalten und werden durch Behandlung mit Alkali zum Teil ineinander verwandelt[1]). Thujon wurde gleichzeitig von Wallach[2]) und Semmler[3]) entdeckt und zwar von Wallach als linksdrehendes Thujon im Thujaöl, von Semmler als rechtsdrehendes Thujon im Rainfarnöl. Semmler nannte letzteres Keton Tanaceton, während Wallach dieser rechtsdrehenden Form den Namen β-Thujon gegeben hat.

Außer in den genannten Ölen kommt Thujon noch in einigen anderen vor, und zwar α-Thujon im Blätteröl von *Thuja plicata*, im Salbeiöl und im Öl von *Artemisia Barrelieri*, β-Thujon im Salbeiöl, Öl von *Artemisia Barrelieri*, und besonders im Wermutöl. Aus thujonreichen Ölen, wie Rainfarnöl und dem Öle von *Artemisia Barrelieri* läßt sich das Keton bequem in Gestalt seiner Bisulfitverbindung abscheiden, die beim Zerlegen mit Soda reines Thujon liefert. Zur Darstellung der Bisulfitverbindung nimmt man Ammoniumbisulfit, setzt zweckmäßig etwas Alkohol zu und läßt das Gemisch unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen.

Thujon ist eine farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit. Für das aus der Bisulfitverbindung oder dem Semicarbazon regenerierte Keton fand Wallach[4]):

d_{19° 0,9175, n_D 1,45109, d_{20° 0,916, n_D 1,4507.

Ferner fand Wallach[5]) für α-Thujon, das aus dem Semicarbazon durch verdünnte Schwefelsäure regeneriert war:

Sdp. 200 bis 201°, d 0,912, $\alpha_D - 5°13'$, n_{D22° 1,4503.

Wurde zum Regenerieren Phthalsäureanhydrid angewandt, so wurde eine Drehung von $[\alpha]_D - 10,23°$ beobachtet. Für β-Thujon, das aus dem Semicarbazon erhalten war, wurde $[\alpha]_D + 76,16°$ gefunden. Durch Alkali geht das α-Thujon äußerst leicht in β-Thujon über, was eventuell bei der Feststellung der Natur eines zu untersuchenden Thujons zu beachten ist.

Thujon ist ein gesättigtes Keton, jedoch wird es von Permanganat ziemlich leicht angegriffen. Brom wirkt substituierend.

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 249.
[2]) Liebigs Annalen **272** (1893), 99.
[3]) Berl. Berichte **25** (1892), 3343.
[4]) Berl. Berichte **28** (1895), 1955.
[5]) Liebigs Annalen **336** (1904), 263.

Abweichend von Campher und Fenchon verbindet sich Thujon, wie bereits erwähnt, mit Bisulfit. Mit Hydroxylamin liefert es ein bei 54 bis 55° schmelzendes Oxim[1]), das dem β-Thujon entspricht, während das Oxim des α-Thujons flüssig ist. Das kristallisierte Oxim kann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ein bei 90° schmelzendes Isoxim[2]) und durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin übergeführt werden[3]). Durch Umsetzung mit Semicarbazidlösung[2]) gibt das α-Thujon ein kristallisierendes Semicarbazon, das bei 186 bis 188°[4]) schmilzt. Außerdem existiert eine amorphe, unscharf bei 110° schmelzende Modifikation. Vom β-Thujon leitet sich ein bei 174 bis 175° schmelzendes, hexagonales Semicarbazon ab, das von selbst in eine stabile, bei 170 bis 172° schmelzende rhombische Form übergeht.

Durch Reduktion geht Thujon in den zugehörigen sekundären Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Thujylalkohol, über[5]), der bereits auf S. 414 besprochen worden ist.

Bei der Oxydation von Thujon mit Permanganat in der Kälte entsteht eine gesättigte Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$[6]), die α-Thujaketonsäure, Smp. 75 bis 76°, die sehr leicht, z. B. durch Erwärmen oder durch Destillation im Vakuum, in die isomere, ungesättigte β-Thujaketonsäure, Smp. 78 bis 79°, übergeht. Durch Einwirkung von Hypobromit entstehen die entsprechenden Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$[7]), von denen die α-Säure bei 141,5°, die β-Säure bei 116 bis 118° schmilzt. Beide Ketonsäuren liefern bei der trocknen Destillation ein ähnlich wie Methylheptenon riechendes Keton $C_9H_{16}O$, das Thujaketon[8]). Ferner können die Ketonsäuren zur δ-(ω-)Dimethyllävulinsäure, Smp. 32°, abgebaut werden[9]).

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 159; Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3344.

[2]) Wallach, Liebigs Annalen **286** (1895), 94; **336** (1904), 270.

[3]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3352.

[4]) Das gilt für die ganz reine Verbindung; gewöhnlich wird gefunden 184,5 bis 186°.

[5]) Semmler, ibidem 3344.

[6]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3347; Wallach, Liebigs Annalen **272** (1893), 111; Berl. Berichte **30** (1897), 423.

[7]) Semmler, ibidem 3346.

[8]) Wallach, Liebigs Annalen **272** (1893), 116; **275** (1893), 164.

[9]) Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte **30** (1897), 429; **31** (1898), 2311

Wird Thujon in geschlossenen Röhren längere Zeit auf 280° erhitzt, so geht es in ein carvonähnlich riechendes, ungesättigtes Keton der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, Carvotanaceton, über[1]). Dieselbe Umwandlung scheint schon bei längerem Sieden des Thujons vor sich zu gehen, wie aus der Abnahme des Drehungsvermögens zu schließen ist. Ein anderes isomeres, ebenfalls ungesättigtes Keton, Isothujon, entsteht beim Erwärmen von Thujon mit verdünnter Schwefelsäure[2]). Durch Reduktion geht Isothujon in gesättigtes Thujamenthol über. Thujon lagert sich durch Kochen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Carvacrol um.

Auf Grund des physikalischen und chemischen Verhaltens hat Semmler[3]) für das Thujon die oben angegebene Konstitutionsformel aufgestellt, die etwas später auch von Wallach[4]) angenommen worden ist.

Zur Charakterisierung des Thujons ist das Tribromid am geeignetsten, das man nach Wallach[5]) am besten in der Weise darstellt, daß man 5 g Thujon in einem großen Becherglase in 30 ccm Petroläther löst und zu dieser Lösung auf einmal 5 ccm Brom gibt. Nach einigen Sekunden tritt eine ziemlich heftige Reaktion unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Ist diese beendigt, so scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels das Tribromid allmählich als Kristallmasse aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhängendem Öle zu befreien und aus heißem Essigäther umzukristallisieren ist; der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 121 bis 122°. Durch Umsetzung mit methyl- oder äthylalkoholischem Kali können daraus Phenole $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$ und $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$ dargestellt werden, von denen das erstere bei 156 bis 157°, das andere bei 144 bis 145° schmilzt.

Zur Identifizierung der α- und β-Form des Thujons bedient man sich der oben näher beschriebenen Semicarbazone.

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **27** (1889), 895.

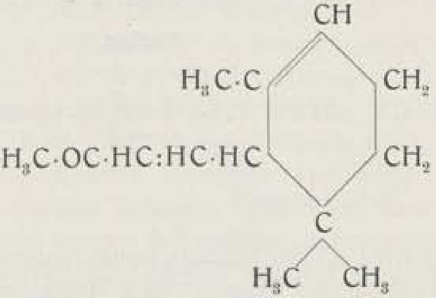
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **286** (1895), 101; **323** (1902), 334; Berl. Berichte **28** (1895), 14958; **30** (1897), 26.

[3]) Berl. Berichte **33** (1900), 275, 2454.

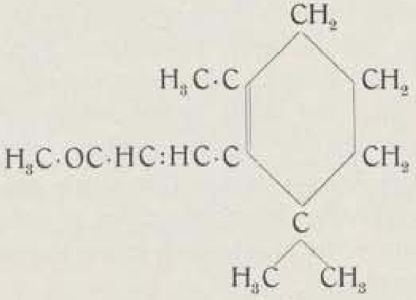
[4]) Liebigs Annalen **323** (1902), 371.

[5]) Liebigs Annalen **275** (1893), 179; **286** (1895), 109.

Jonon.



α-Jonon.



β-Jonon.

Dieser in der Natur bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Veilchenriechstoff der Formel $C_{13}H_{20}O$ wurde zum ersten Mal im Jahre 1893 von Tiemann und Krüger[1]) synthetisch dargestellt. Seitdem ist zur Herstellung der „Veilchenketone", d. i. des Jonons und seiner Homologen, eine große Zahl von Patenten erteilt worden.

Die Darstellung des Jonons beruht auf der Kondensation des olefinischen Aldehyds Citral mit Aceton, unter Verwendung alkalischer Reagentien, zum olefinischen Keton Pseudojonon der Formel $C_{13}H_{20}O$, das, unter der Einwirkung stark oder schwächer saurer Mittel, bei niederer oder höherer Temperatur zu dem ungesättigten, cyclischen, isomeren Keton, dem Jonon, umgewandelt wird.

[1]) Berl. Berichte **26** (1893), 2691.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{C}:CH\cdot CHO + CH_3COCH_3 = H_2O +$$

Citral Aceton

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{C}:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3 \rightarrow \text{Jonon}$$

Pseudojonon

Für die Invertierung des Pseudojonons zu Jonon kommen vor allem konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, ferner verdünnte Mineralsäuren sowie Lösungen von sauren Alkalisulfaten und Neutralsalze wie Natriumacetat und Magnesiumsulfat (im Autoklaven) in Betracht; und zwar soll die Einwirkung der ersteren bei niederer Temperatur beschränkte Zeit erfolgen, während bei letzteren zur Jononbildung längeres Erwärmen erforderlich ist. Bei allen diesen Reaktionen wird ein Gemenge zweier Isomeren, des α- und β-Jonons, gebildet.

Werden an Stelle von Aceton dessen Homologe angewandt, so entstehen die entsprechenden Homologen des Pseudojonons, die in analoger Weise wie oben beschrieben in die Jononderivate übergeführt werden können.

Zu hydrierten Jononen oder Jononhomologen gelangt man durch Kondensation von Citronellal mit Aceton bezw. dessen Homologen und Isomerisierung der entstandenen Dihydropseudojonone mittels Säuren. Auch Acetylpseudo- und Acetyljonone sind dargestellt worden. Als wichtigster Repräsentant der Cyclocitralreihe hat das Jonon großes wissenschaftliches Interesse.

Pseudojonon. Obwohl das Keton bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfitlauge nicht reagiert, liefert es doch damit bei längerem Erwärmen unter Lösung eine Hydrosulfonsäureverbindung[1]). Diese kann zur Darstellung des reinen Pseudojonons dienen, wenn sie durch öfteres Extrahieren mit Äther oder dergl. von Verunreinigungen (Verharzungsprodukten) befreit, und dann aus ihr durch Alkali bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur das Keton abgeschieden wird.

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 842.

Gereinigtes Pseudojonon bildet ein hellgelbes, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Öl von wenig charakteristischem Geruch und folgenden Konstanten:

Sdp. 143 bis 145° (12 mm), $d_{20°}$ 0,8980, n_D 1,53346.

Von charakteristischen Derivaten des Pseudojonons ist das p-Bromphenylhydrazon zu nennen, das bei 102 bis 104° schmilzt.

Jonon. Wie schon erwähnt wurde, werden bei der Jononfabrikation stets Gemenge von zwei Isomeren gebildet, und zwar entsteht unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure oder bei langer Behandlung mit verdünnten Säuren[1]) ein zum großen Teil aus β-Jonon bestehendes Gemisch, während konzentrierte Phosphor- und Ameisensäure fast nur α-Jonon entstehen lassen. Gegen Bisulfitlauge verhält sich Jonon ganz ebenso wie Pseudojonon, wie denn auch die in Wasser leicht lösliche Hydrosulfonsäureverbindung sich sehr gut zur Reinigung von Jonon eignet.

Jonon ist, frisch destilliert, ein fast farbloses Öl von ausgesprochenem Cedernholzgeruch. Erst in sehr starker Verdünnung, z. B. in dünner Spirituslösung, nimmt man den Geruch der Veilchen wahr, der gleichzeitig etwas an den der Weinblüte erinnert. Bemerkenswert ist noch die Eigenschaft des Jonons, die Geruchsnerven zu betäuben.

Auch die durch die Hydrosulfonsäureverbindung gereinigten Jonone unterscheiden sich je nach den zur Isomerisation des Pseudojonons verwendeten Reagentien beträchtlich in ihrem Gehalt an α- und β-Jonon und weichen folglich auch in ihren physikalischen Konstanten merklich voneinander ab. So führt Tiemann[2]) für reines, aus dem Gemisch der beiden Isomeren bestehendes Jonon folgende Konstanten an:

Sdp. 126 bis 128° (10 mm), $d_{20°}$ 0,9351, n_D 1,507,

während Schimmel & Co. an eigenen Fabrikaten beobachteten:

Sdp. 104 bis 109° (4 bis 5 mm), $d_{15°}$ 0,9350 bis 0,9403, $d_{20°}$ 0,9335, $n_{D20°}$ 1,50335 bis 1,50510, löslich in 2,5 bis 3,0 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Im Geruch von α- und β-Jonon bestehen nur geringe, aber immerhin für den Fachmann erkennbare Unterschiede; der von

---

[1]) Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 868, 870.

[2]) Berl. Berichte **31** (1898), 851.

α-Jonon ist frischer und duftiger als der seines Isomeren, der dagegen etwas streng ist und mehr den Charakter des Veilchenblättergeruchs hat. Ersteres ist deshalb auch das bevorzugtere.

Für α-Jonon bestimmte Tiemann[1]) folgende Eigenschaften:

Sdp. 123 bis 124° (11 mm), $d_{20°}$ 0,932, n_D 1,4980.

Chuit[2]) fand:

Sdp. 127,6° (12 mm), $d_{15°}$ 0,9338, $n_{D17,2°}$ 1,50001.

Das p-Bromphenylhydrazon, welches sich zur Charakterisierung von α-Jonon am besten eignet, schmilzt bei 142 bis 143°; es wird in Eisessiglösung hergestellt und aus verdünntem Methylalkohol oder Ligroin umkristallisiert. Das Semicarbazon schmilzt bei 107 bis 108°, resp. 137 bis 138°, das Thiosemicarbazon bei 121°, das Oxim bei 89 bis 90°.

Die Konstanten des reinen β-Jonons sind nach Tiemann[3]) folgende:

Sdp. 127 bis 128,5° (10 mm), $d_{17°}$ 0,946, $n_{D17°}$ 1,521;

nach Chuit[4]):

Sdp. 134,6° (12 mm), $d_{15°}$ 0,9488, $n_{D17,5°}$ 1,52008.

β-Jonon läßt sich am besten durch sein Semicarbazon[5]) vom Smp. 148 bis 149° identifizieren. Sein p-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 116 bis 118°, sein Thiosemicarbazon bei 158°, sein Hydrazon bei 104 bis 105°; das Oxim ist flüssig.

α-Jonon wird von konzentrierter Schwefelsäure zu β-Jonon invertiert; umgekehrt läßt sich β-Jonon, wenn auch schwerer, durch alkoholisches Kali in jenes überführen.

Die physikalischen Eigenschaften eines Jononpräparats lassen keinen näheren Schluß auf seine Reinheit zu. Um es auf seinen Gehalt an reinem Jonon zu prüfen, muß man die eventuell anwesenden, bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukte entfernen.

Zu dem Zwecke kocht man das betreffende Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumbisulfitlauge, deren freie schweflige Säure durch verdünnte Sodalösung abgestumpft

---

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 876.

[2]) Rev. gén. de Chim. **6** (1903), 432; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 280.

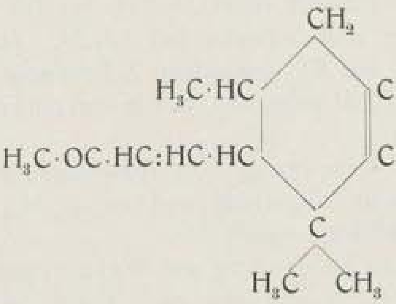
[3]) Berl. Berichte **31** (1898), 871, 879.

[4]) loc. cit.

[5]) Über die Reinigung und Trennung der Jononsemicarbazone siehe Tiemann, Berl. Berichte **31** (1898), 875, 1736.

worden ist, 10 bis 15 Stunden lang, je nachdem das Jonon leicht oder langsam mit Bisulfit reagiert, am Rückflußkühler. Der von Schmidt[1]) vorgeschriebene Alkoholzusatz ist nach Beobachtungen von Schimmel & Co. überflüssig. Zur Entfernung der nicht mit Bisulfitlauge reagierenden Anteile wird nach dem Verdünnen mit Wasser viermal mit Äther extrahiert. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, im gegenteiligen Falle Ölabscheidung ein. Falls die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung nötig. Die Differenz zwischen dem angewandten und extrahierten Öle gibt den Gehalt an Jonon an. Die Konstanten des aus der Bisulfitlösung durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Lauge abgeschiedenen Jonons sowie sein Semicarbazon resp. p-Bromphenylhydrazon lassen einen annäherenden Schluß auf das gegenseitige Verhältnis von α- und β-Jonon zu.

Iron.



Iron, $C_{13}H_{20}O$, ist bisher nur im Irisöl, dem ätherischen Öl der Veilchenwurzel (*Iris florentina*, *I. pallida*, *I. germanica*), aufgefunden worden. Tiemann und Krüger[2]) haben es zuerst aus der Veilchenwurzel isoliert und als ein cyclisches, mit Jonon isomeres Keton erkannt. Sie gewannen es durch Extraktion der gepulverten Iriswurzel mit organischen Lösungsmitteln und Wasserdampfdestillation des erhaltenen Extrakts. Seitdem flüssiges Irisöl im Handel zu haben ist, kann man Iron in einfacherer Weise hieraus durch fraktionierte Destillation gewinnen; es findet

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 189.

[2]) Berl. Berichte 26 (1893), 2675.

sich in der bei 4 mm Druck zwischen 105 und 120° siedenden Fraktion. Zur Reinigung führt man es in das Oxim oder Phenylhydrazon über, woraus es sich bequem regenerieren läßt.

Iron ist ein farbloses Öl von eigenartigem, an Veilchenwurzel erinnerndem Geruch[1]), der aber erst in starker Verdünnung dem gewisser Veilchensorten gleicht. Tiemann und Krüger (loc. cit.) geben für das sorgfältig gereinigte Keton folgende Konstanten an:

Sdp. 144° (16 mm), $d_{20°}$ 0,939, α_D ca. + 40°, $n_{D20°}$ 1,50113.

Schimmel & Co. beobachteten an einem aus dem Natronsalz der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung[2]) abgeschiedenen Präparat:

Sdp. 111 bis 112° (2 mm), $d_{15°}$ 0,9391, α_D + 33° 31′, $n_{D20°}$ 1,50173.

Zu seiner Charakterisierung eignet sich vortrefflich das p-Bromphenylhydrazon, das nach Beobachtungen von Schimmel & Co. bei 174 bis 175° schmilzt[3]). Es wird aus Methylalkohol gereinigt. Das Ironthiosemicarbazon schmilzt nach Chuit[4]) bei 181°. Das Oxim kristallisiert schwer und schmilzt bei 121,5°. Der von Schimmel & Co. bei 70 bis 80° gefundene Schmelzpunkt des amorphen Semicarbazons[5]) läßt vermuten, daß in ihm ein Gemisch isomerer Derivate vorliegt.

Iron geht unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung und Ringschluß in Iren, $C_{13}H_{18}$, einen dem Jonen isomeren Kohlenwasserstoff über.

Erst in neuester Zeit ist es Merling und Welde[6]) gelungen, Iron auf synthetischem Wege darzustellen. Diese Synthese beruht auf der Darstellung des Δ^4-Cyclocitrals, das, mit Aceton kondensiert, Iron gibt. Danach wird Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester zu Isophoroncarbonsäureester kondensiert. Der Ester dient zur Darstellung der δ-Chlorcyclo-

---

[1]) Tiemanns Beobachtung, daß Iron einen scharfen Geruch habe, trifft nicht zu.

[2]) Über die Art der Ausführung vergl. das Jonongutachten von v. Baeyer, Berlin 1899, S. 22.

[3]) Tiemann und Krüger geben als Schmelzpunkt 168 bis 170° an.

[4]) Rev. gén. de Chim. **6** (1903), 433; Chem. Zentralbl. **1904**, I. 281.

[5]) Vgl. hierzu Berl. Berichte **28** (1895), 1755.

[6]) Liebigs Annalen **366** (1909), 119.

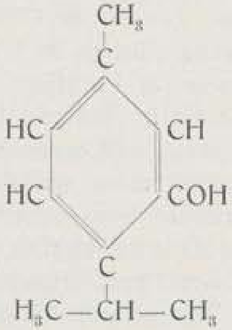
geranioladiëncarbonsäure und $\triangle^{4}$-Cyclogeraniumsäure, die nach besonderem Verfahren[1]) in's zugehörige $\triangle^{4}$-Cyclocitral umgewandelt wird.

Phenole und Phenoläther.

Die Phenole und ihre Äther werden in ätherischen Ölen häufig angetroffen und haben auch vielfach eine bedeutende praktische Verwertung erlangt, was zu ihrer Darstellung im Großbetriebe geführt hat. Thymol findet beispielsweise wegen seiner antiseptischen Wirkung Verwendung, Anethol wird in der Pharmazie und Likörfabrikation viel gebraucht, aus Eugenol und Safrol werden die wertvollen Riechstoffe Vanillin und Heliotropin bereitet.

Die einfacheren Vertreter dieser Verbindungen kommen in den ätherischen Ölen seltener vor.

Thymol.



Thymol (Isopropyl-m-kresol), $C_{10}H_{14}O$, wird häufig von Carvacrol begleitet. Neben p-Cymol und Terpenen findet es sich in größter Menge im Ajowanöl und kommt außerdem vor im Öle von *Ocimum viride, Monarda punctata, Satureja Thymbra, Origanum floribundum*, Thymianöl, Öl von *Thymus capitatus*, Quendelöl, Öl von *Mosla japonica* und wahrscheinlich im canadischen Minzenöl und Cunilaöl. Manchmal scheidet es sich aus den Ölen schon bei gewöhnlicher Temperatur fest ab.

---

[1]) Merling, Berl. Berichte 41 (1908), 2064.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Thymol dient im Großbetriebe meist Ajowanöl.

Künstlich kann es auf verschiedene Weise dargestellt werden; interessant ist seine Bildungsweise aus Dibrommenthon durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin[1]).

Thymol bildet farblose, durchsichtige, monokline oder hexagonale, nach Thymian riechende Kristalle, die bei 50,5 bis 51,5° schmelzen und bei 232° (752 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf) sieden. Thymolkristalle sinken im Wasser unter, sind also schwerer als 1, geschmolzenes Thymol ist dagegen leichter und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers; es kann erheblich unter seinem Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden. An überschmolzenem Thymol hat Perkin[2]) folgende spezifische Gewichte ermittelt:

d_{4° 0,9872, d_{15° 0,9790, d_{20° 0,9757, d_{25° 0,9723, d_{50° 0,9624.

Den Brechungsindex ($n_{D24,4^\circ}$) geben Nasini u. Bernheimer[3]) zu 1,51893 an.

Schimmel & Co. fanden:

d_{15° 0,9760 und n_{D20° 1,52269 (überschmolzen).

Thymol ist nur wenig löslich in Wasser (1:1200) und in Glycerin (1:1000), besser in Paraffinöl (etwa 1:20), leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, flüchtigen und fetten Ölen. Im Gegensatz zu Carvacrol wird die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen zeigen die beim Lösen von Thymol in konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Thymolsulfosäuren, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Als Phenol bildet Thymol mit Alkalien in Wasser lösliche Salze und kann aus den ätherischen Ölen durch Schütteln mit verdünnten (5- bis 10-prozentigen) Laugen isoliert werden, ein Verfahren, das auch zur quantitativen Bestimmung des Thymols benutzt wird (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Phenolbestimmung).

Von Derivaten des Thymols sind hervorzuheben das Phenylurethan vom Smp. 107° und die durch Einwirkung von salpetriger

[1]) Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte **29** (1896), 420.

[2]) Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1183.

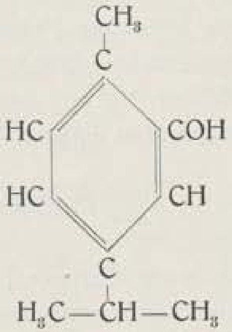
[3]) Gazz. chim. ital. **15** (1885), 59; Jahresber. d. Chem. **1885**, 314.

Säure entstehende Nitrosoverbindung vom Smp. 160 bis 162°[1]). Durch Oxydation kann es in Thymochinon übergeführt werden.

Wie seine Derivate besitzt Thymol stark desinfizierende Eigenschaften, die jedoch durch Einwirkung oxydierender Fermente bei Gegenwart von Luft aufgehoben werden können[2]).

Weder vom Thymol noch vom Carvacrol sind Äther in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Guillaumin[3]) hat Isomere des Thymols dargestellt und beschrieben, doch ist noch nichts darüber bekannt, ob diese auch in ätherischen Ölen vorkommen.

Carvacrol.



Carvacrol (Isopropyl-o-kresol), $C_{10}H_{14}O$, findet sich hauptsächlich in Ölen von Labiaten. Bisher ist es nachgewiesen worden im Campheröl, Schinusöl, Öl von *Monarda punctata* (?), *M. fistulosa, M. citriodora*, Bohnenkrautöl, Öl von *Satureja montana*, Dostenöl (?), Triester, Smyrnaer, cyprischen und syrischen Origanumöl, Thymianöl, Quendelöl und im Öl von *Thymus capitatus* (?).

Künstlich kann es aus dem isomeren Carvon durch Behandeln mit Kali, Schwefel- oder Phosphorsäure, aus Campher durch Erhitzen mit Jod, aus Cymolsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali, ferner aus einer Reihe von Terpenderivaten dargestellt

[1]) Über die Darstellung vgl. Klages, Berl. Berichte **32** (1899), 1518.

[2]) Cousin u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), 487.

[3]) Étude chimique et pharmacologique des thymols synthétiques dérivés des acides crésotiniques. Inaug.-Dissert., Paris 1909; Bericht von Schimmel & Co. April **1909**, 137.

werden, z. B. aus Thujon, Carvenon, Carvotanaceton, Dihydrocarvon, Nitrosopinen, Ketoterpin und Terpinenerythrit.

Carvacrol ist, frisch destilliert, ein farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes, dickflüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Als Konstanten werden angegeben:

Smp. + 0,5 bis + 1°, Sdp. 236 bis 237° (korr.), $d_{15°}$ 0,981, n_D 1,525[1]).

Sdp. 119° (16 mm), $d_{20°}$ 0,9782, n_D 1,5228[2]).

Für Carvacrol aus Origanumöl fand Gildemeister[3]):

Smp. + 0,5°, Sdp. 235,5 bis 236,2° (742 mm), $d_{15°}$ 0,980, $d_{20°}$ 0,976, $n_{D20°}$ 1,52338

und für ein aus Carvon bereitetes Präparat:

Smp. + 0,5°, Sdp. 236 bis 236,5° (742 mm), $d_{15°}$ 0,983, $d_{20°}$ 0,979, $n_{D20°}$ 1,52295.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachteten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ um 0,98, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,523 bis 1,524, löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Wie Thymol kann auch Carvacrol den Ölen durch Ausschütteln mit Alkalilaugen entzogen und der Menge nach bestimmt werden (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle" unter Phenolbestimmung). Zu beachten ist dabei, daß das Carvacrol der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Äther wieder vollständig entzogen werden kann[4]); ebenso läßt es sich selbst aus stark alkalischer Lösung durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden, eine Eigenschaft, die von den Phenolen nur noch Thymol zeigt[5]).

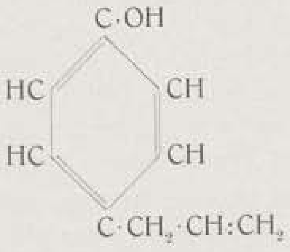
Anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali führt das Carvacrol in die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei 93° schmelzende Isooxycuminsäure, $(CH_3)_2 CH C_6 H_3 (OH) CO_2 H$ (4-Methoäthylphenol-2-methylsäure-1), über[6]). Bei der Oxydation mit

[1]) Jahns, Berl. Berichte **15** (1882), 817.
[2]) Semmler, Berl. Berichte **25** (1892), 3353.
[3]) Arch. der Pharm. **233** (1895), 188.
[4]) Jahns, Berl. Berichte **15** (1882), 817.
[5]) Klages, ibidem **32** (1899), 1517.
[6]) Jacobsen, Berl. Berichte **11** (1878), 573, 1061.

Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon, das in gelben Tafeln vom Smp. 45,5° kristallisiert[1]). Durch Reduktion nach Sabatier und Senderens erhält man ein Gemisch zweier isomerer Alkohole, α- und β-Carvacromenthol, und aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure i-Tetrahydrocarvon[2]).

Zum Nachweis des Carvacrols eignen sich das Phenylurethan[3]), Smp. 140°, sowie das Nitrosocarvacrol, zu dessen Darstellung man am besten nach der Vorschrift von Klages[4]) verfährt, indem man Carvacrol in der vierfachen Menge bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine konzentrierte Natriumnitritlösung eintropfen läßt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung, die zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Sie bildet gelbe Nadeln vom Smp. 153°. Die Benzoylverbindung des Nitrosocarvacrols schmilzt bei 110°.

Chavicol.



Chavicol (p-Allylphenol), $C_9H_{10}O$, kommt in einzelnen Betelblätterölen und im Bayöl vor und besitzt stark antiseptische Eigenschaften.

Es ist eine farblose, bei etwa 237° siedende Flüssigkeit, die nach Eykman[5]) $d_{18°}$ 1,033 und n_D 1,5441 besitzt.

---

[1]) Reychler, Bull. Soc. chim. III. **7** (1892), 34; Chem. Zentralbl. **1892**, I. 380.

[2]) Brunel, Compt. rend. **141** (1905), 1245; **145** (1907), 1427.

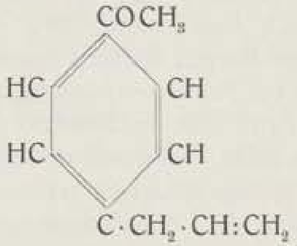
[3]) Goldschmidt, Berl. Berichte **26** (1893), 2086, Anm.; vgl. auch Gildemeister, Arch. der Pharm. **233** (1895), 188.

[4]) Berl. Berichte **32** (1899), 1518.

[5]) Berl. Berichte **23** (1890), 862.

Zu seinem Nachweis werden aus den durch Lauge abgetrennten Rohphenolen des Betelblätteröls die von 235 bis 240° siedenden Anteile herausfraktioniert und durch Methylieren in das unten beschriebenene Methylchavicol übergeführt, dessen Identifizierung leicht gelingt. Die wäßrige Lösung von Chavicol wird durch Eisenchlorid intensiv blau, die alkoholische kaum blau gefärbt.

Methylchavicol.



Methylchavicol (Estragol, Isoanethol, p-Allylanisol), $C_{10}H_{12}O$, ist zuerst im Anisrindenöl, später auch im Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl (?), Öl von *Persea gratissima*, Bayöl, Anisöl, Kerbelöl, Fenchelöl, Öl von *Pseudocymopterus anisatus*, im deutschen, französischen und japanischen Basilicumöl, im Esdragonöl und im amerikanischen Holzterpentinöl gefunden worden. Auch auf synthetischem Wege hat man es erhalten.

Methylchavicol ist eine farblose, optisch inaktive, schwach anisartig riechende Flüssigkeit, die nicht den intensiv süßen Geschmack wie Anethol besitzt. Es siedet bei 215 bis 216° (korr.)[1]) und hat bei 11,5° d 0,979 und n_D 1,5244[2]). Der aus Esdragonöl isolierte Äther hat nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften:

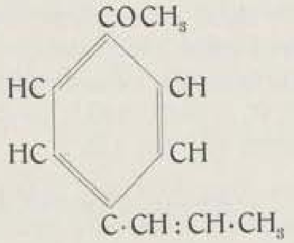
Sdp. 97 bis 97,5° (12 mm), 86° (7 mm), $d_{15°}$ 0,9714 bis 0,972, $n_{D16°}$ 1,52355 bis 1,52380.

Zu charakterisieren ist das Methylchavicol durch seine Umwandlung in das feste Anethol beim Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Überführung in die bei 86° schmelzende

[1]) Grimaux, Compt. rend. 117 (1893), 1091.
[2]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Homoanissäure (p-Methoxyphenylessigsäure)[1], neben der sich aber auch Anissäure vom Smp. 184° bildet, was zu beachten ist, da letztere auch aus Anethol entsteht. Die verschiedenen physikalischen Konstanten der beiden Phenoläther dürften jedoch Verwechslungen ausschließen. Auch das bei 62,4° schmelzende Monobrommethylchavicoldibromid[2]) kann zur Identifizierung benutzt werden.

Anethol.



Das Anethol (p-Propenylanisol), $C_{10}H_{12}O$, macht den Hauptbestandteil des Anis- und Sternanisöles aus und ist auch in beträchtlichen Mengen im Fenchelöl enthalten; ferner ist es im Öl von *Osmorrhiza longistylis* und im Kobuschiöl nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung geht man gewöhnlich vom Anis-, Sternanis- oder Fenchelöl aus, indem man es aus den Ölen oder entsprechenden Fraktionen durch Ausfrieren abscheidet. Auch synthetisch ist es auf verschiedene Weise gewonnen worden.

Anethol bildet eine weiße, kristallinische, nach Anis riechende und intensiv süß schmeckende Masse, die zu einer farblosen, optisch inaktiven, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Smp. 21°, $d_{25°}$ 0,986, $n_{D18°}$ 1,56149[3]);
$d_{11,5°}$ 0,999, n_D 1,5624[4]).

Schimmel & Co. ermittelten an eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten folgende Werte:

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **235** (1897), 179, 182.
[2]) Hell u. Gaab, Berl. Berichte **29** (1896), 344.
[3]) Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Leipzig **1892**, 318.
[4]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.

Smp. 22,5 bis 23°, Erstp. 21 bis 22°, Sdp. 233 bis 234° (751 mm), $d_{25°}$ 0,984 bis 0,986, $n_{D25°}$ 1,559 bis 1,561, löslich in 2 bis 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Von charakteristischen Bromderivaten des Anethols sind das Anetholdibromid, $C_6H_4OCH_3C_3H_5Br_2$, Smp. 67°[1]), und das Monobromanetholdibromid, $C_6H_3BrOCH_3C_3H_5Br_2$, Smp. 107 bis 108°[2]), zu nennen, die sich je nach den Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Brom auf Anethol bilden. Durch Behandlung des Anetholdibromids mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht Anetholglykol, $C_6H_4OCH_3C_3H_5(OH)_2$[3]), das durch 20-prozentige Schwefelsäure in Anisketon übergeführt werden kann. Das gleiche Glykol bildet sich auch beim Behandeln von Anethol mit Mercuriacetat[4]). Zu erwähnen sind auch Anetholnitrit, $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$, Smp. 121°, und Anetholnitrosochlorid, $C_{10}H_{12}O \cdot NOCl$, Smp. 127 bis 128°.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert Anethol Anisaldehyd. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Anisaldehyd und Anissäure, mit Kaliumpermanganat in p-Methoxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4 \cdot (OCH_3)^{[1]} \cdot CO \cdot COOH^{[4]}$ (Smp. 89°) über, deren Oxim bei 145 bis 146° schmilzt.

Durch Einwirkung von Licht und Luft[5]) vermindert sich allmählich das Kristallisationsvermögen des Anethols und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr. Gleichzeitig wird es dickflüssiger und nimmt eine gelbliche Farbe sowie einen unangenehmen, bitteren Geschmack an, der, ebenso wie der Geruch, nicht mehr an Anis erinnert. Hand in Hand hiermit geht eine Zunahme der Löslichkeit und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts, das größer als 1 werden kann. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydations-[6]) (Anisaldehyd, Anissäure)

---

[1]) Hell u. v. Günthert, Journ. f. prakt. Chem. II. **52** (1895), 198.

[2]) Hell u. Gärttner, Journ. f. prakt. Chem. II. **51** (1895), 424; Hell u. v. Günthert, loc. cit. 194.

[3]) Varenne u. Godefroy, Compt. rend. **140** (1905), 591.

[4]) Balbiano u. Paolini, Berl. Berichte **35** (1902), 2997.

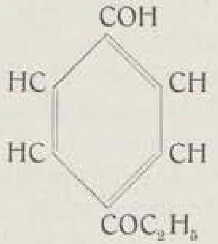
[5]) Nach Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit. Bull. Soc. chim. III. **15** (1896), 778.

[6]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 38.

und anderen Produkten zurückzuführen, von denen de Varda[1]) eine Photoanethol genannte Verbindung isolierte, die er für ein polymeres Anethol hielt. Nach Hoering und Grälert[2]) trifft diese Annahme de Vardas nicht zu, das Photoanethol ist vielmehr identisch mit Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich durch große Unlöslichkeit auszeichnet und vielleicht die Ursache ist, weshalb sich frisch dargestelltes Anethol bisweilen beim Stehen trübt.

Di-p-methoxystilben bildet, aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert, glänzende Kristallblättchen vom Smp. 214 bis 215°, die sowohl fest wie in Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen. Wahrscheinlich bildet sich das Di-p-methoxystilben nicht direkt aus Anethol, sondern aus dem intermediär entstehenden Anisaldehyd.

p-Hydrochinonäthyläther.



p-Hydrochinonäthyläther (p-Oxyphenetol), $C_8H_{10}O_2$, kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor. Er läßt sich synthetisch darstellen durch Kochen von p-Diazophenetolsulfat mit verdünnter Schwefelsäure[3]) oder aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler[4]).

Das synthetische Produkt bildet dünne, atlasglänzende Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind, bei 66° schmelzen und bei 246 bis 247° sieden.

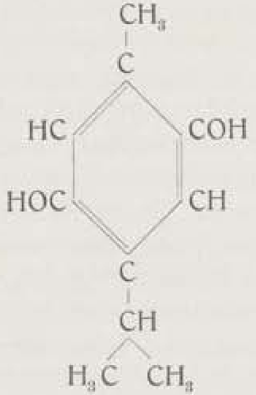
[1]) Gazz. chim. ital. **21** (1891), 183; Chem. Zentralbl. **1891**, I. 788.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 1204.

[3]) Hantzsch, Journ. f. prakt. Chem. II. **22** (1880), 462.

[4]) Wichelhaus, Berl. Berichte **12** (1879), 1501, Anm.; vgl. Hesse, Liebigs Annalen **200** (1880), 254.

Thymohydrochinon.

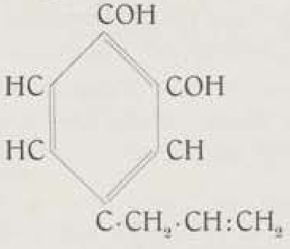


Das Vorkommen des Thymohydrochinons, $C_{10}H_{14}O_2$, beschränkt sich auf das Öl von *Callitris quadrivalvis*, das algerische Fenchelöl (?) und das Öl von *Monarda fistulosa*. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Thymochinon mit schwefliger Säure[1]).

Thymohydrochinon bildet vierseitige, glänzende Prismen, die nach Carstanjen[1]) bei 139,5°, nach Ciamician und Silber[2]) bei 143° schmelzen und bei 290° sieden; es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer dagegen in kaltem. Durch Oxydation entsteht Thymochinon.

Der Dimethyläther des Thymohydrochinons bildet den Hauptbestandteil des Arnicawurzelöls sowie des Ayapanaöls. Er siedet bei 248 bis 250° und hat $d_{22°}$ 0,998[3]).

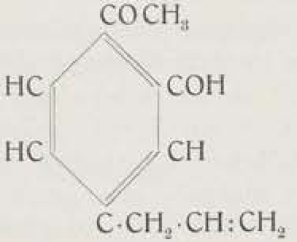
Allylbrenzcatechin.



[1]) Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. II. 3 (1871), 54.
[2]) Atti della Reale Accademia dei Lincei Rendiconti (5) 10, I. (1901), 96.
[3]) Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 33.

In einem javanischen Betelblätteröl wiesen Schimmel & Co.[1]) Allylbrenzcatechin, $C_9H_{10}O_2$, nach, ein Phenol, das man bisher weder auf synthetischem Wege dargestellt, noch im Pflanzenreich angetroffen hatte. Es findet sich in dem bei 137 bis 139° (4 mm) siedenden Anteil der dem Betelöl durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogenen Phenole und bildet, aus Benzol und Petroläther gereinigt, lange, farblose, filzige Nadeln vom Smp. 48 bis 49° und Sdp. 139° (4 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und erinnert entfernt an Kreosot. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich sehr schnell dunkelrot. Die Dibenzoylverbindung (nach Schotten-Baumann dargestellt) schmilzt bei 71 bis 72°, die Diacetylverbindung ist ein farbloses Öl vom Sdp. 229° (157° bei 7 mm). Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat wird das Phenol in Eugenolmethyläther übergeführt.

Betelphenol.



Betelphenol[2]) (Allylguajacol), $C_{10}H_{12}O_2$, ist bisher nur im Betelöl gefunden worden, aus dem es sich, auf die für Phenole übliche Weise, durch Ausschütteln mit Natronlauge isolieren läßt. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 254 bis 255°, 131 bis 133° (12 bis 13 mm), $d_{15°}$ 1,067[3]).
Sdp. 107 bis 109° (4 mm), $d_{15°}$ 1,0690, $n_{D20°}$ 1,54134[4]).

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

[2]) Die von den Entdeckern Betelphenol benannte Verbindung wurde später von anderer Seite mit dem wenig geschmackvollen Namen Chavibetol bezeichnet.

[3]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 350.

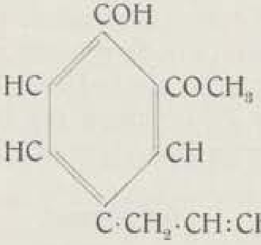
[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

Im Kältegemisch erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, die bei + 8,5° schmilzt.

Zum Nachweis dient die bei 49 bis 50° schmelzende Benzoylverbindung. Die Acetylverbindung schmilzt bei — 5°; Sdp. 275 bis 277°.

In alkoholischer Lösung gibt Betelphenol mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung.

Eugenol.



Das dem Betelphenol stellungsisomere Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$, kommt besonders in Myrtaceen und einigen Lauraceen vor. In größter Menge ist es im Nelken- und Nelkenstielöl enthalten, findet sich aber auch im Calmusöl, Galgantöl, Öl von *Asarum arifolium, A. Blumei*, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl, Ylang-Ylangöl, Canangaöl aus gelben Blüten, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium* und *C. pedunculatum*, Seychellen-Zimtrindenöl, Öl der Blätter und des Stammes von *Cinnamomum Loureirii*, Campheröl, Culilawanöl, Nelkenzimtöl (?), Sassafrasöl, Massoyrindenöl, Lorbeerblätteröl, Apopinöl, californischen Lorbeeröl, Rosenöl, Öl von *Geum urbanum*, Cassieblütenöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Weißzimtöl, Pimentöl, Bayöl, Bermuda-Baybeerenöl, japanischen Basilicumöl, Öl einer aus Mayotta stammenden *Basilicum*-Art und Patchouliöl.

In den Pflanzen ist das Eugenol manchmal in Form eines Glucosids enthalten, das dann eine fermentative Spaltung erleidet.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende, optisch inaktive Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 252° (749,5 mm), 123° (12 bis 13 mm)[1];
$d_{14,5°}$ 1,072, n_D 1,5439[2]).

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

$d_{15°}$ 1,0713 bis 1,074, $n_{D20°}$ 1,541 bis 1,542, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-, in 2 bis 3 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Eugenol gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Blaufärbung und liefert bei der Oxydation (am besten als Essigsäureester) Vanillin und Vanillinsäure, neben geringen Mengen Homovanillinsäure.

Zur Charakterisierung eignet sich der mit Benzoylchlorid darstellbare Benzoesäureester vom Smp. 69 bis 70°, ferner das Phenylurethan, Smp. 95,5°[3]), und das Diphenylurethan, Smp. 107 bis 108°[4]). Von Bromderivaten verdienen das Dibromid, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, Smp. 80°, und das Tetrabromid vom Smp. 118 bis 119° erwähnt zu werden. Über quantitative Bestimmung von Eugenol vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Eugenol wird sowohl in der Parfümerie wie in der Pharmazie gebraucht, die bei weitem größten Mengen werden aber zur Vanillinfabrikation verwendet.

Aceteugenol.

Neben Eugenol findet sich im Nelkenöl auch etwas Aceteugenol, $CH_3COOC_6H_3 \cdot C_3H_5 \cdot OCH_3$, nicht dagegen im Nelkenstielöl. Für diese Verbindung, die vom Eugenol durch Behandeln mit verdünnten Laugen in der Kälte befreit werden kann, und die sich leicht durch Kochen von Eugenol mit dem gleichen Teil Essigsäureanhydrid darstellen läßt, wurden folgende physikalische Konstanten ermittelt:

Erdmann[5]): Smp. 29°, Sdp. 281 bis 282° (752 mm), 145 bis 146° (8,5 mm), $d_{15°}$ 1,0842 (unterkühlt).

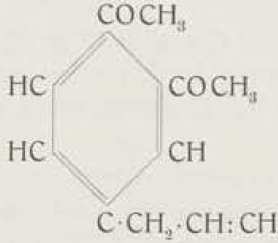
---

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.
[2]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.
[3]) Snape, Berl. Berichte 18 (1885), 2432.
[4]) Herzog, Berl. Berichte 40 (1907), 1834.
[5]) Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 147.

Schimmel & Co.[1]): Smp. 29°, Sdp. 142 bis 143° (6 mm), $d_{15°}$ 1,087, $n_{D20°}$ 1,52069.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden Acethomovanillinsäure, Acetvanillinsäure und Acetvanillin erhalten.

Methyleugenol.



Ein häufiger auftretender Begleiter des Eugenols ist dessen Methyläther, das Methyleugenol (Allylveratrol), $C_{11}H_{14}O_2$, das im Citronellöl, japanischen Calmusöl, Maticoöl (?), Betelöl, canadischen Schlangenwurzelöl, Haselwurzöl (?), Champacablütenöl (?), Paracotorindenöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Culilawanöl, Lorbeerblätteröl, californischen Lorbeeröl, Cassieblütenöl, Öl von *Evodia simplex*, Bayöl und im Pimentöl vorkommt.

Es besitzt einen an Eugenol erinnernden, aber schwächeren Geruch, siedet bei 248 bis 249° (128 bis 129° bei 11 mm)[2]) und hat $d_{11°}$ 1,041 und n_D 1,5373[3]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten ermittelt:

$d_{15°}$ 1,04 bis 1,043, $n_{D20°}$ 1,534 bis 1,540, löslich in 4 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Methylisoeugenol. Mit Brom liefert Methyleugenol das in schönen Nadeln kristallisierende Tribrommethyleugenol $C_6H_2Br \cdot (OCH_3)_2 \cdot C_3H_5Br_2$ vom Smp. 78°[4]); durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in die bei 179 bis 180°[5]) schmelzende Dimethoxybenzoe-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 51, Anm.

[2]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

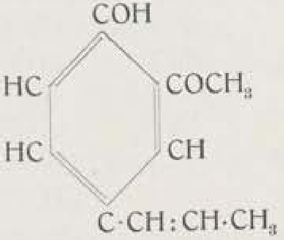
[3]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

[4]) Wassermann, Jahresber. d. Chem. 1879, 520; Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

[5]) Siehe dazu Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen 271 (1892), 306.

säure (Veratrumsäure) übergeführt, die aber auch bei der Oxydation des Methylisoeugenols erhalten wird. Beide Verbindungen sowie das bei 125° schmelzende Methyleugenolnitrit[1]) sind zum Nachweis des Methyleugenols geeignet.

Isoeugenol.



Durch Erhitzen von Eugenol mit überschüssigem Kali in Substanz[2]) oder in amylalkoholischer Lösung[3]) oder durch Erhitzen von trocknem Eugenolkalium bei Luftabschluß auf ca. 200°[4]) entsteht das isomere Isoeugenol, das auch im Ylang-Ylangöl und Muskatnußöl als Bestandteil aufgefunden wurde. Seine Konstanten werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 261° (nicht korr.)[5]), d_{15° 1,09, n_D 1,5680[6]);

Sdp. 111 bis 112° (3,5 mm), d_{15° 1,087 bis 1,091, n_{D20° 1,570 bis 1,576, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-prozentigen Alkohols[7]).

Isoeugenol erstarrt im Kältegemisch zu strahlenförmig gruppierten Nadeln, die sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigen[8]).

Bei der Oxydation liefert es Vanillin und wird daher in ausgedehntem Maße technisch verarbeitet.

Zum Nachweis geeignete Derivate findet man im Monobromisoeugenoldibromid, Smp. 138 bis 139°, in der bei 79 bis 80° schmelzenden Acetylverbindung, der bei 103 bis 104° schmelzenden

---

[1]) Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 307.

[2]) Einhorn u. Frey, Berl. Berichte 27 (1894), 2455.

[3]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2870.

[4]) D. R. P. 179948.

[5]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

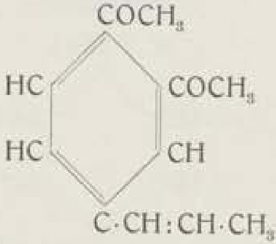
[6]) Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

[7]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[8]) Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

Benzoylverbindung und in dem Diphenylurethan vom Smp. 112 bis 113°. In alkoholischer Lösung gibt Isoeugenol mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung, während bei Eugenol Blaufärbung eintritt.

Methylisoeugenol.

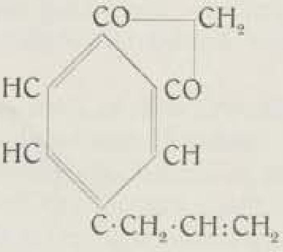


Methylisoeugenol ist bisher nur im Öl von *Asarum arifolium* aufgefunden worden. Künstlich wird es durch Methylieren von Isoeugenol und durch Umlagern von Methyleugenol erhalten. Von Eigenschaften werden angegeben:

Sdp. 263°[1]), $d_{11,5°}$ 1,064, n_D 1,5720[2]).

Es gibt ein charakteristisches Dibromid, Smp. 101 bis 102°, und läßt sich zu Veratrumsäure oxydieren.

Safrol.



Das Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, bildet den Hauptbestandteil des Sassafrasöles und ist in beträchtlicher Menge im Campheröl, aus dem das in der Technik verwendete Safrol gewonnen wird, enthalten. Außerdem ist es gefunden worden im Öl von *Asarum arifolium*, *A. Blumei*, amerikanischen Wurmsamenöl, japanischen Sternanisöl,

[1]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **23** (1890), 1165.

[2]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 862.

gewöhnlichen Sternanisöl (Spuren), Apopinöl, Ylang-Ylangöl (?), Muskatnußöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Mercadoi*, Pichurimbohnenöl (?), californischen Lorbeeröl und Massoyrindenöl. Safrol ist der Methylenäther des m-Allylbrenzcatechins.

Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch inaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Kristallmasse erstarrt und im übrigen folgende Eigenschaften hat:

Erstp. etwa $+11^\circ$, Sdp. 91° (4 mm), 233° (759 mm), d_{15° 1,105 bis 1,107, n_{D20° 1,536 bis 1,540[1]).

Eykman[2]) fand:

Smp. $+8^\circ$, Sdp. 229 bis 231° (unkorr.), d_{15° 1,0960, d_{12° 1,110, n_D 1,5420.

Der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, bildet sich zunächst ein Glykol (Smp. 82 bis 83°), das bei weiterer Oxydation in α-Homopiperonylsäure,

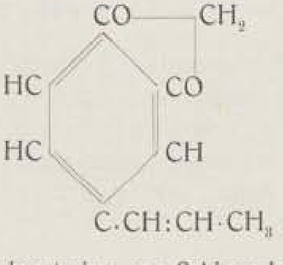
$C_6H_3 \cdot (OOCH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH$ (Smp. 127 bis 128°),

übergeht; oxydiert man mit Chromsäuregemisch, so erhält man Piperonal (Heliotropin), Smp. 37°, und Piperonylsäure,

$C_6H_3 \cdot (OOCH_2) \cdot COOH$ (Smp. 228°).

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung, sowie mit Nickel im Wasserstoffstrom geben sowohl Safrol als auch das isomere Isosafrol ein Dihydroprodukt $C_{10}H_{12}O_2$ (Sdp. 228°) und m-Propylphenol (Sdp. 228°)[3]).

Isosafrol.



[1]) Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

[2]) Recueil des trav. chim. des P.-B. 4 (1885), 32; Berl. Berichte 23 (1890), 862.

[3]) Henrard, Chem. Weekblad 4 (1907), 630; Chem. Zentralbl. 1907, II. 1512.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht Safrol in Isosafrol über.

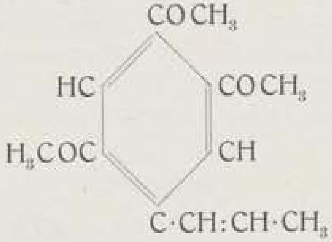
Für diese Verbindung, die vielleicht im Ylang-Ylangöl vorkommt, wurden folgende Konstanten ermittelt:

d_{15° 1,124 bis 1,129, n_{D20° 1,580[1]);
Sdp. 253 bis 254°, $d_{11,5^\circ}$ 1,126[2]).

Mit überschüssigem Brom liefert Isosafrol ein Pentabromid vom Smp. 196,5 bis 197°[3]). Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Piperonal (Heliotropin) übergeführt.

Hoering und Baum[4]) haben im technischen Isosafrol zwei geometrisch-isomere Formen nachweisen können, die sie als α- und β-Isosafrol bezeichnen und von denen letzteres weitaus überwiegt. Sie unterscheiden sich nur durch den Geruch und die physikalischen Eigenschaften, die des α-Isosafrols liegen zwischen denen des Safrols und β-Isosafrols; in chemischer Beziehung konnte zwischen den beiden Isoverbindungen kein Unterschied festgestellt werden.

Asaron.



Das Asaron (4-Propenyl-1,2,5-trimethoxybenzol), $C_{12}H_{16}O_3$, ist im Haselwurzöl enthalten und auch im Calmusöl, Maticoöl und im Öl von *Asarum arifolium* gefunden worden, aus denen es, falls es in größeren Mengen vorhanden ist, beim längeren Stehen auskristallisiert. Auch auf synthetischem Wege ist Asaron dargestellt worden.

---

[1]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.
[2]) Eykman, Berl. Berichte **23** (1890), 859.
[3]) Hoering, Berl. Berichte **38** (1905), 3466; **40** (1907), 1101.
[4]) Berl. Berichte **42** (1909), 3076.

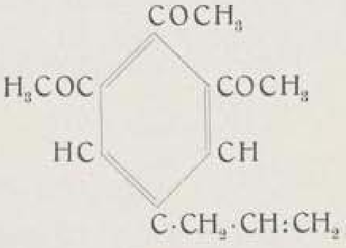
Die in reinem Zustande geruch- und geschmacklose Verbindung besitzt folgende Eigenschaften:

Smp. 61° [1], $d_{11°}$ 1,091, n_D 1,5719 [2].

Durch Bromieren liefert es ein gut kristallisierendes Dibromid, $C_{12}H_{16}Br_2O_3$, Smp. 86°, das beim Behandeln mit Natriummethylat in der Kälte in die bei 77,5° schmelzende Verbindung $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CH \cdot (OCH_3) \cdot CHBrCH_3$ übergeht.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus Asaron Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, Smp. 114°, der auch bei der Oxydation mit Permanganat neben Asaronsäure (Trimethoxybenzoesäure, $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COOH$, Smp. 144°) gebildet wird.

Elemicin.



Elemicin (4-Allyl-1,2,6-trimethoxybenzol), $C_{12}H_{16}O_3$, bildet den Hauptbestandteil des Manila-Elemiöls, in dem es von Semmler [3], der ihm auch den Namen gegeben hat, entdeckt wurde. Die Verbindung findet sich in den von 277 bis 280° siedenden Fraktionen des Elemiöls [4]. Um daraus Elemicin zu gewinnen, wird die Fraktion mit Ameisensäure ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei, wie Semmler durch Versuche mit Anethol und Safrol feststellte, die Allylverbindungen unangegriffen bleiben, während Propenylverbindungen zerstört werden. Ein auf diese Weise gereinigtes Elemicin zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 144 bis 147°, $d_{20°}$ 1,063, n_D 1,52848.

---

[1]) Gattermann u. Eggers, Berl. Berichte **32** (1899), 290.

[2]) Eykman, ibidem **23** (1890), 862.

[3]) Berl. Berichte **41** (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1896**, 95; April **1907**, 30 Oktober **1908**, 39.

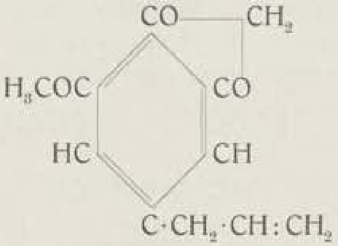
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht Trimethylgallussäure, $C_{10}H_{12}O_5$, Smp. 169°, Sdp. 225 bis 227°.

Durch Erhitzen des Elemicins mit Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das mit Asaron stellungsisomere Isoelemicin, 4-Propenyl-1,2,6-trimethoxybenzol, ein Körper mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 153 bis 156° (10 mm), $d_{20°}$ 1,073, n_D 1,54679.

Dieses Isoelemicin ist charakterisiert durch ein bei 88 bis 89° schmelzendes Dibromid. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht dieselbe Trimethylgallussäure wie beim Elemicin.

Myristicin.



Myristicin (4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylendioxybenzol)[1], $C_{11}H_{12}O_3$, ist bis jetzt nur im Muskat- und Macisöl sowie im französischen Petersilienöl aufgefunden worden. Zu seiner Charakterisierung können folgende Angaben dienen:

Sdp. 171 bis 173° (40 mm), $d\frac{20°}{20°}$ 1,1437, $n_{D20°}$ 1,54032, $n_{D45,5°}$ 1,52927[2];

Sdp. 149,5° (15 mm), $d_{19°}$ 1,1425[3].

Myristicin wird auch im Kältegemisch nicht fest. Durch Bromieren entsteht Dibrommyristicindibromid,

$C_6Br_2(C_3H_5Br_2)(OCH_3)(O_2CH_2)$, Smp. 130°,

durch Oxydation Myristicinaldehyd und Myristicinsäure (s. u.).

[1] Nicht zu verwechseln mit dem „Myristicin" genannten Stearopten von John und von Mulder, das bisweilen aus alten Ölen auskristallisiert und, wie Flückiger [Pharmaceutical Journal III. 5 (1874), 136] nachwies, aus Myristinsäure besteht.

[2] Power u. Salway, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 2054.

[3] Thoms, Berl. Berichte **36** (1903), 3447.

Beim Kochen von Myristicin mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Natrium lagert sich die Allylgruppe in die Propenylgruppe um und es entsteht das feste Isomyristicin, für das Power und Salway[1]) nachstehende Konstanten angeben:

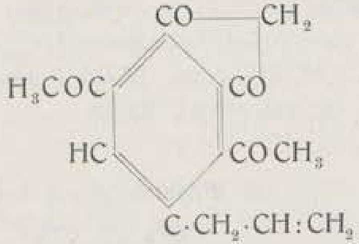
Smp. 44°, Sdp. 166° (18 mm), $n_{D15,5°}$ 1,56551[1]).

Charakteristische Derivate sind ein Dibromid vom Smp. 109° und das Dibromisomyristicindibromid vom Smp. 156°. Wie aus Myristicin, entstehen auch aus dem Isomeren bei der Oxydation mit Permanganat Myristicinaldehyd, Smp. 130°, und Myristicinsäure, Smp. 210°.

Beide Phenoläther geben auch Additionsprodukte mit salpetriger Säure, von denen sich eine Reihe von Derivaten ableitet.

Als Derivate eines vierwertigen ungesättigten Phenols erscheinen die isomeren **Apiole** $C_6H \cdot C_3H_5 \cdot (O_2CH_2) \cdot (OCH_3)_2$, die nach ihrem Vorkommen als Apiol und als Dillapiol unterschieden werden sowie das Allyltetramethoxybenzol.

Apiol.



Apiol (4 - Allyl - 3,6 - dimethoxy - 1,2 - methylendioxybenzol), $C_{12}H_{14}O_4$, ist im Petersiliensamenöl und dem Öle aus venezuelanischem Campherholz enthalten und scheidet sich daraus beim Abkühlen als feste Masse ab. Das Vorkommen im Maticoöl ist noch zweifelhaft. Mit der Untersuchung des Apiols haben sich besonders v. Gerichten[2]), Ginsberg[3]), Ciamician und Silber[4]), sowie Thoms[5]) beschäftigt. Von Ciamician und

[1]) Power u. Salway, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 2055.
[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 258, 1477.
[3]) Ibidem **21** (1888), 1192, 2514; **23** (1890), 323.
[4]) Ibidem **21** (1888), 913, 1621; **22** (1889), 2481; **23** (1890), 2283.
[5]) Ibidem **36** (1903), 1714.

Silber wurde die recht komplizierte Konstitution dieses Körpers fast vollständig aufgeklärt, aber erst Thoms ist es gelungen, die Frage endgiltig dahin zu entscheiden, daß der Verbindung die oben angegebene Formel zukommt.

Apiol bildet lange, farblose Nadeln von schwachem Petersiliengeruch und folgenden Konstanten:

Smp. 30°, Sdp. 294°, (gew. Druck), 179° (33 bis 34 mm)[1]; $d_{14°}$ 1,176, n_D 1,5380[2]).

Sdp. 296 bis 299° (755 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf), $d_{15°}$ 1,1788 (im überschmolzenen Zustand bestimmt)[3]).

Apiol ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Mit Brom vereinigt es sich zu Tribromapiol,

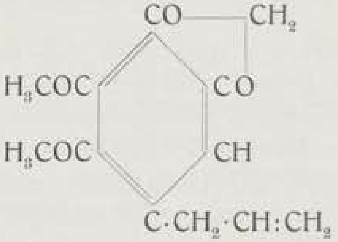
$C_6Br(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$, Smp. 88 bis 89°.

Die Oxydation führt zu Apiolaldehyd und Apiolsäure (s. u.).

Das durch Umlagerung mittels alkoholischen Kalis erhaltene Isomere, das Isoapiol, bildet monokline, bei 55 bis 56° schmelzende Kristalle. Es sind 3 Bromderivate bekannt, ein Monobromid vom Smp. 51°, ein Dibromid, Smp. 75°, und ein Tribromid, Smp. 120°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Isoapiol, wie aus dem Apiol, Apiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 102°, und Apiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 175°. Beide Phenoläther verbinden sich auch mit salpetriger Säure.

Dillapiol.



Dillapiol kommt im Maticoöl, ostindischen, japanischen und spanischen Dillöl, sowie im Seefenchelöl vor. Es bildet eine

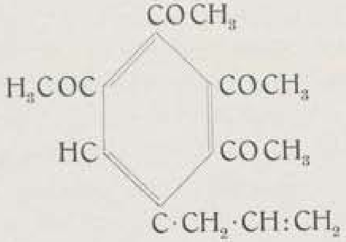
[1]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **21** (1888), 1622.
[2]) Eykman, ibidem **23** (1890), 862.
[3]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

dicke, ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 285°, bei 11 mm Druck bei 162° siedet[1]). Die Konstitution der Verbindung kommt durch die oben angegebene Formel zum Ausdruck, deren Richtigkeit von Thoms[2]) bewiesen wurde.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Dillapiol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierender, bei 110° schmelzender Körper, $C_{12}H_{13}Br_3O_4$, das Dibromid des Monobromapiols[3]).

Das durch Umlagerung erhältliche Dillisoapiol ist fest und bildet monokline, bei 44° schmelzende Kristalle. Sein Siedepunkt wurde zu 296° ermittelt. Schmelzpunkt des Tribromids 115°. Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dillapiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 75°, und Dillapiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 151 bis 152°. Ob das Dillisoapiol gleichfalls in der Natur vorkommt, ist noch nicht sicher nachgewiesen.

Allyltetramethoxybenzol.



Aus einem französischen Petersiliensamenöl isolierte Thoms[4]) einen Körper $C_{13}H_{18}O_4$, den er als einen nach der obigen Formel zusammengesetzten Phenoläther erkannte, und für den er folgende Konstanten angibt:

Smp. 25°, $d_{25°}$ 1,087, $n_{D25°}$ 1,51462.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht in guter Ausbeute Tetramethoxybenzoesäure, $C_6H(OCH_3)_4COOH$, eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Smp. 87°[5]).

---

[1]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **29** (1896), 1800.

[2]) Arch. der Pharm. **242** (1904), 344.

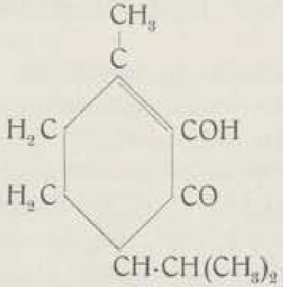
[3]) Ciamician u. Silber, loc. cit.

[4]) Berl. Berichte **41** (1908), 2761.

[5]) Bignami u. Testoni, Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1900**, 50.

Zum Schluß seien einige Verbindungen besprochen, denen gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und eines Ketons zukommen. Es sind dies Diosphenol und Phloracetophenondimethyläther.

Diosphenol.



Diosphenol (Buccocampher), $C_{10}H_{16}O_2$, ist ein Bestandteil des Buccoblätteröls, der darin zuerst von Flückiger[1]) beobachtet worden ist. Es ist seitdem wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Seine chemische Konstitution wurde von Semmler und Mc. Kenzie[2]) aufgeklärt. Danach ist es ein cyclisch-hydriertes Ketophenol von der obigen Formel.

Der Gehalt der Buccoöle an Diosphenol wechselt mit der Stammpflanze; aus manchen Ölen scheidet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ab, während andere nur sehr wenig von diesem Phenol enthalten. Man gewinnt es aus den Ölen entweder durch Ausfrieren oder durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge; im letzteren Falle ist zu beachten, daß das Diosphenol beim Ausäthern der alkalischen Lösung zum Teil in den Äther übergeht.

Synthetisch gewinnt man das Diosphenol durch Oxydation von Oxymethylen-menthon, $C_{11}H_{18}O_2$, wobei ein Diketon $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht, das durch Säuren oder Alkalien zu Diosphenol invertiert wird[3]).

Diosphenol hat einen eigenartigen, minzigen Geruch und bildet optisch inaktive, monokline Kristalle vom Smp. 83°. Bei

---

[1]) Pharmaceutical Journal III. 11 (1880), 174, 219.
[2]) Berl. Berichte 39 (1906), 1158.
[3]) Semmler u. Mc. Kenzie, ibidem 1169.

10 mm siedet es zwischen 109 und 110°, bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung bei 232°. Mit Eisenchlorid gibt es eine dunkelgrüne Farbreaktion.

Diosphenol reagiert mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid unter Bildung der betreffenden Ester, ferner liefert es mit Carbanil ein bei 41° schmelzendes Phenylurethan. Die Ketongruppe zeigt wegen der benachbarten Hydroxylgruppe nur geringe Reaktionsfähigkeit, doch ist ein Oxim bekannt, dessen Schmelzpunkt von Kondakow und Bjalobrzeski[1]) zu 156°, von Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) zu 125° angegeben wird.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht der bei 159° schmelzende Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$[2]). Reduktion mittels Natrium und Alkohol führt neben i-Menthol zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure, Smp. 104°, übergeht[3]).

Charakteristisch für Diosphenol ist seine leichte Oxydierbarkeit, worauf auch zurückzuführen ist, daß es Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Siberlösung reduziert.

Bei der Oxydation mit Ozon erhielten Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure, Smp. 41°, während mit Kaliumpermanganat eine bei 104 bis 105° schmelzende Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ gewonnen wird, die aus einer intermediär gebildeten Säure $C_{10}H_{16}O_4$ durch Wasserabspaltung entsteht; sie liefert ein bei 182° schmelzendes Monoxim.

Beim Erhitzen von Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr auf ca. 150 bis 180° entsteht quantitativ Thymol neben wenig Carvacrol.

Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° liefert eine Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$; sie läßt sich gut aus Wasser umkristallisieren und bildet Nadeln vom Smp. 94°.

Diosphenol ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. Zu seinem Nachweis kann man auch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung heranziehen. Von Derivaten könnten hierfür das Phenylurethan und die eben erwähnte Alkoholsäure in Frage kommen.

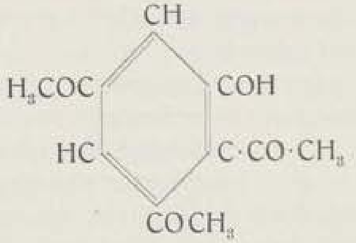
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 54 (1896), 437.

[2]) Shimoyama, Arch. der Pharm. 226 (1888), 413.

[3]) Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chem. II. 63 (1901), 61; Semmler u. Mc. Kenzie, Berl. Berichte 39 (1906), 1162.

Phloracetophenondimethyläther.



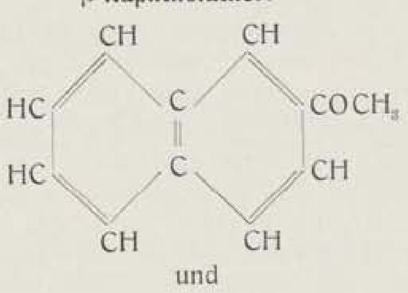
An dieser Stelle kann kurz der Phloracetophenondimethyläther, der neuerdings von Jonas[1]) im Öl von *Blumea balsamifera* gefunden wurde, besprochen werden. Die Verbindung läßt sich aus dem Öl durch Natronlauge ausschütteln und fällt aus der alkalischen Lösung auf Säurezusatz als fester, gelblicher Körper aus, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Petroläther farblos erhalten wird und bei 82 bis 83° schmilzt.

Phloracetophenondimethyläther ist schon früher von Friedländer und Schnell[2]) auf synthetischem Wege erhalten und später von v. Kostanecki und Tambor[3]) genauer studiert worden.

Von Derivaten sind bekannt das Oxim, Smp. 108 bis 110°, die Acetylverbindung, Smp. 106 bis 107°, der Methyläther, Smp. 103°, und ein gelbes kristallinisches Monobromid vom Smp. 187°.

Durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht das 2-Oxy-4,6 dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°).

β-Naphtholäther.

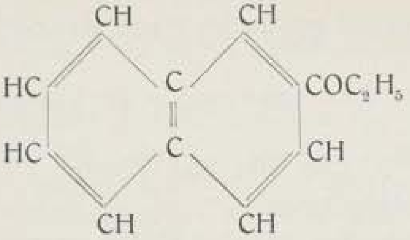


und

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 150.

[2]) Berl. Berichte **30** (1897), 2152.

[3]) Ibidem **32** (1899), 2262.



Zwei zum Parfümieren billiger Haus- und Toiletteseifen viel gebrauchte Produkte sind der Methyl- und der Äthyläther des β-Naphthols, die beide unter dem Namen Nerolin im Handel sind, bisweilen auch als Nerolin, altes Produkt, oder Jara-Jara (Methyläther) und Nerolin, neues Produkt, oder Bromelia (Äthyläther) unterschieden werden. Darstellen lassen sich die beiden Äther, die bisher noch nicht in der Natur angetroffen worden sind, durch mehrstündiges Digerieren von β-Naphtholkalium mit dem entsprechenden Halogenalkyl in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung[1]). Nach einer anderen Methode[2]) wird ein Gemisch von 1 Teil β-Naphthol, 3 Teilen Methyl- oder Äthylalkohol und 1 Teil Salzsäure längere Zeit im Autoklaven auf 150° erhitzt. Einfacher ist eine ursprünglich von Henriques für die Darstellung von α-Naphtholäthyläther benutzte Methode, die sich nach Gattermann[3]) auch sehr gut zur Herstellung von β-Naphtholäthern eignet und darin besteht, daß man β-Naphthol mit dem betreffenden Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler auf 125 bis 140° erwärmt, bei dem Methyläther am besten unter geringem Druck.

Beide Äther bestehen aus farblosen Kristallblättchen, die sich in Methyl- und Äthylalkohol verhältnismäßig schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber leicht lösen. Der Geruch beider Äther ist stark und anhaftend, der des Äthyläthers ist schwächer und bedeutend feiner als der des Methyläthers. In größerer Verdünnung riechen sie ähnlich wie Orangenblütenöl, für das sie einen, wenn auch nicht vollgültigen, so doch billigen Ersatz abgeben. Der Geruch des Äthyläthers wird auch nicht ganz treffend als ananasartig bezeichnet, worauf der für dieses

[1]) Schaeffer, Liebigs Annalen 152 (1869), 286.
[2]) Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte 15 (1882), 1428.
[3]) Liebigs Annalen 244 (1888), 72.

Produkt manchmal gebrauchte Name Bromelia zurückzuführen sein dürfte.

Von Konstanten findet man in der Literatur für β-Naphtholmethyläther:

Smp. 72°[1]; Smp. 70°, Sdp. 274°[2];

für β-Naphtholäthyläther:

Smp. 37°[3], Sdp. 274 bis 275°[4], 282° (korr.), $d_{40°}$ 1,0547, $d_{50°}$ 1,051[5].

Säuren.

Das bei der Darstellung der ätherischen Öle durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene wäßrige Destillat enthält zuweilen freie Fettsäuren, wie Essig-, Propion-, Butter- oder Baldriansäure, die, ebenso wie Methyl- und Äthylalkohol, wohl Zersetzungsprodukte von Estern sind, die in den der Destillation unterworfenen Pflanzenteilen enthalten waren. Da die niedrigen Glieder der Fettsäuren in den Destillationswässern gelöst bleiben, werden sie leicht übersehen. Unter Umständen sind die Mengen nicht unerheblich wie z. B. aus einer Destillation von Bärenklausamen hervorgeht, wobei aus 40 kg. Samen 120 g Öl und aus dem Destillationswasser über 30 g Essigsäure gewonnen wurden[6].

Obgleich die Menge der Säuren in den ätherischen Ölen prozentual sehr zurücktritt, sind doch einige bekannt, die hauptsächlich aus Säuren zusammengesetzt sind, wie beispielsweise das etwa 85% Myristinsäure enthaltende Irisöl, das Öl von *Polygonum Persicaria*, das zum größten Teile aus einem Gemisch von flüchtigen Fettsäuren besteht[7], das mexikanische Baldrianöl, bei dem 89% Baldriansäure ermittelt wurden[8], und das Öl aus

[1] Städel, Liebigs Annalen **217** (1883), 43.

[2] Marchetti, Gazz. chim. ital. **9** (1879), 544; Jahresber. d. Chem. **1879**, 543.

[3] Orndorff u. Kortright, Americ. chem. Journ. **13** (1891), 162.

[4] Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte **15** (1882), 1428.

[5] Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1190.

[6] Zincke, Liebigs Annalen **152** (1869), 21.

[7] Horst, Chem. Ztg. **25** (1901), 1055.

[8] Bericht von Schimmel & Co. April **1897**, 48.

den Früchten von *Morinda citrifolia*, dessen Säuregehalt 90% beträgt[1]).

In der hier folgenden Zusammenstellung der verschiedenen Säuren ist nicht berücksichtigt, ob sie in freiem Zustande oder gebunden im Öle vorhanden sind, erstens weil meistens die genauen Angaben darüber fehlen, zweitens weil man wohl in der Mehrzahl der Fälle annehmen darf, daß die Anwesenheit von freier Säure auf Zersetzung während der Destillation zurückzuführen ist. Man erhält die Säuren in Form ihrer Salze, wenn die betreffenden Öle verseift werden.

Ameisensäure, H·COOH, ist nachgewiesen worden im Terpentinöl (?), Thujaöl, Ceylon-Cardamomenöl, Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, californischen Lorbeeröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Myrrhenöl, Möhrenöl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, amerikanischen Poleiöl, Baldrianöl, Edelschafgarbenöl und im Destillationswasser der Öle von *Pinus Sabiniana, Eucalyptus Globulus, Aethusa Cynapium, Micromeria Chamissonis, Lippia scaberrima* und *Arnica montana*.

Sie ist durch eine große Reduktionsfähigkeit ausgezeichnet. Um sie nachzuweisen erwärmt man ihre mit Alkali neutralisierte Lösung mit Quecksilberchlorid, wobei ein Niederschlag von Quecksilberchlorür und Quecksilber entsteht. Das Silbersalz entsteht, wenn man eine Lösung eines Formiates mit Silbernitrat versetzt, es zersetzt sich jedoch beim Kochen mit Wasser. (Unterschied von Essigsäure.)

Essigsäure, CH_3·COOH, wird am häufigsten in den ätherischen Ölen angetroffen; es müßten fast alle genannt werden, wollte man sie hier aufzählen. Ihre Ester sind meist durch einen besonders angenehmen Geruch ausgezeichnet und finden deswegen vielfache Verwendung in der Parfümerie, so vor allem Linalyl- und Geranylacetat. Einige Öle bestehen zu einem erheblichen Teile aus Essigsäureestern, wie beispielsweise Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainöl, sibirisches Fichtennadelöl u. a.

Um Essigsäure nachzuweisen, versetzt man die neutralisierte wäßrige Lösung mit Silbernitrat und analysiert das aus Wasser

---

[1]) van Romburgh, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1909, 17; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 78.

umkristallisierte Silbersalz. Dieses Verfahren eignet sich überhaupt gut zum Nachweis der meisten Fettsäuren.

Von den übrigen Fettsäuren sind die folgenden in ätherischen Ölen aufgefunden worden:

Propionsäure, $C_2H_5 \cdot COOH$, im Kamillenöl, Wurmfarnöl (?), Pastinaköl und Lavendelöl.

n-Buttersäure, $C_3H_7 \cdot COOH$, im Wurmfarnöl, Knöterichöl, Muskatnußöl, Öl von *Eucalyptus Globulus*, Niaouliöl, Hundspetersilienöl, Bärenklauöl, Öl von *Heracleum giganteum*, Lavendelöl, Baldrianöl, amerikanischen Poleiöl und im Destillationswasser von *Lippia scaberrima* und *Micromeria Chamissonis*.

Isobuttersäure im Lorbeerblätteröl, Ceylon-Zimtöl (?), Möhrenöl (?), Spanisch Hopfenöl (?), Arnikawurzelöl und Römisch Kamillenöl.

Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure), $C_4H_9 \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Cypressenöl, Citronellöl, Lorbeerblätteröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Geraniumöl (?), Niaouliöl, Öl von *Eucalyptus goniocalyx*, *E. paludosa* und *E. saligna*, Senegawurzelöl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, Lavendelöl (?), amerikanischen Pfefferminzöl, Baldrianöl, mexikanischen Baldrianöl, Kessowurzelöl und Wermutöl.

Methyläthylessigsäure im Champacaöl, Angelikawurzelöl und Kaffeeöl.

Capronsäure, $C_5H_{11} \cdot COOH$, im Wurmfarnöl (?), Öl von *Juniperus phoenicea*, Lemongrasöl, Palmarosaöl, Lorbeerblätteröl (?), Bärenklauöl, Pastinaköl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, Lavendelöl und Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia*.

Isoheptylsäure, $C_6H_{13} \cdot COOH$, im amerikanischen Poleiöl.

Caprylsäure, $C_7H_{15} \cdot COOH$, im Wurmsamenöl (?), Muskatnußöl, Campheröl, süßen Pomeranzenschalenöl, amerikanischen Poleiöl, Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia* und Öl von *Artemisia Herba-alba*.

Caprinsäure, $C_9H_{19} \cdot COOH$, Nadeln vom Smp. 31°, im Lemongrasöl, Kobuschiöl, Bärenklauöl, amerikanischen Poleiöl, Kamillenöl und Öl von *Artemisia Herba-alba*.

Laurinsäure, $C_{11}H_{23} \cdot COOH$, Nadeln vom Smp. 43,6°, im Lorbeerbeerenöl, Pichurimbohnenöl, Öl von *Psoralea bituminosa* (?), Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa* und Bärenklauöl.

Myristinsäure, $C_{13}H_{27} \cdot COOH$, Kristallblättchen vom Smp. 53,8°, im Muskatnußöl, Öl von *Blumea balsamifera* (?) und im Iriswurzelöl.

Palmitinsäure, $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, Kristallschuppen vom Smp. 62°, im kanadischen Schlangenwurzelöl, japanischen Sternanisöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Moschuskörneröl (?), Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Pimentöl, Öl der Samen von *Monodora grandiflora*, Selleriesamenöl, Petersiliensamenöl, Möhrenöl, Öl von *Micromeria Chamissonis*, Öl aus den Stengeln und Blättern von *Tagetes patula*, Eberwurzöl, Arnikablütenöl, Wermutöl und Öl von *Blumea balsamifera* (?).

Stearinsäure, $C_{17}H_{35} \cdot COOH$, Blättchen vom Smp. 69,2°, im Cascarillöl.

Ungesättigte Säuren sind nur selten beobachtet worden. Es kommen vor:

Methacrylsäure, $CH_2:C(CH_3)COOH$, lange Prismen vom Smp. 15 bis 16°, Sdp. 160,5°, wahrscheinlich im Römisch Kamillenöl.

Angelikasäure, $CH_3 \cdot CH:C(CH)_3COOH$, Smp. 45 bis 45,5°, Sdp. 185°, im Destillationswasser des Angelikawurzelöls und im Römisch Kamillenöl.

Tiglinsäure, $CH_3 \cdot CH:C(CH_3)COOH$, Smp. 64,5°, Sdp. 198,5°, im Geraniumöl und

Ölsäure, $C_8H_{17} \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7COOH$, Nadeln vom Smp. 14°, Sdp. 223° (10 mm), im Irisöl und Kobuschiöl.

Von Oxysäuren sind nachgewiesen worden:

Oxymyristinsäure, $C_{14}H_{28}O_3$, perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 51°, im Sabadillsamenöl und Angelikasamenöl.

Oxypentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_3$, Nädelchen vom Smp. 84°, im Angelikawurzelöl und vielleicht im japanischen Angelikaöl und

Nur ein einziges Mal hat man eine zweibasische Säure als natürlichen Bestandteil eines ätherischen Öles gefunden, nämlich

Bernsteinsäure, $COOH \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH$, im Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*.

Von aliphatischen Säuren bleibt noch zu erwähnen die **Citronellsäure,** $C_9H_{17}\cdot COOH$, Sdp. 257°; 143,5° (5 mm), die im Öl von *Barosma pulchellum* vorkommt.

Teresantalsäure, eine hydriert-cyclische Säure, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 157°, $[\alpha]_D$ — 70°24′ (in 25-prozentiger Lösung) kommt im Sandelholzöl vor.

Von aromatischen Säuren sind zu nennen:

Benzoesäure, $C_6H_5\cdot COOH$, glänzende Blättchen vom Smp. 121,4°, Sdp. 249° bei 760 mm, ist im Vetiveröl, Tuberosenblütenöl, Hyazinthenöl, Champacaöl, Ylang-Ylangöl, Zimtblätteröl, Wildkirschenrindenöl, Neroliöl, Tolubalsamöl und Nelkenöl gefunden worden.

Phenylessigsäure, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOH$, dünne Blättchen vom Smp. 76,5°, Sdp. 265,5°, kommt im Neroliöl vor.

Zimtsäure, $C_6H_5CH:CH\cdot COOH$, Smp. 133°, Sdp. 300°, findet sich im Alpiniaöl, Kaempferiaöl, Xanthorrhoeaharzöl, Storaxöl, amerikanischen Storaxöl, Cassiaöl und Wartaraöl.

Salicylsäure, $C_6H_4\cdot OH\cdot COOH$, Smp. 155 bis 157°, ist als Methylester außerordentlich verbreitet (s. S. 523), ist aber außerdem noch im Spicewoodoil, Ylang-Ylangöl, Öl von *Pittosporum undulatum* und im amerikanischen Poleiöl nachgewiesen worden.

Anissäure, p-Methoxybenzoesäure, $C_6H_4\cdot COCH_3\cdot COOH$, Smp. 184°, findet sich in der Tahiti-Vanille und ist in allen Ölen anzutreffen, die, wie Anisöl, viel Anethol enthalten, aus dem sie durch Oxydation entsteht.

Veratrumsäure, $(CH_3O)_2\cdot C_6H_3\cdot COOH + H_2O$, Smp. 179,5 bis 181°, ist im Sabadillsamenöl gefunden worden.

Methyl-p-cumarsäure, p-Methoxyzimtsäure,

$$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH,$$

Smp. 171°, kommt im Kaempferiaöl vor.

Ester.

Ester finden sich in fast allen ätherischen Ölen, für deren Geruch sie sogar oft von wesentlicher Bedeutung sind; auch in der Parfümerie spielen sie wegen ihres meist angenehmen Aromas eine große Rolle. Als Beispiele besonders esterreicher

Öle seien Bergamottöl, Lavendelöl, Geraniumöl, sibirisches Fichtennadelöl und Römisch Kamillenöl genannt; vereinzelt bestehen die Öle auch fast nur aus Estern, wie z. B. die unter dem Namen Wintergrünöl bekannten Destillate von *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta,* die etwa 99% Methylsalicylat enthalten. Der Nachweis der Ester ist mit Ausnahme derjenigen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und sich deshalb ohne Schwierigkeit isolieren lassen, nicht immer leicht. Charakteristische Derivate, wie sie für Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe bekannt sind, gibt es hier nur ausnahmsweise, sodaß man auf die fraktionierte Destillation und Charakterisierung der Verseifungsprodukte angewiesen ist. Dazu kommt, daß die Siedetemperaturen von verschieden zusammengesetzten Estern oft sehr nahe beieinander liegen, sodaß eine Trennung durch Fraktionieren nicht möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die, daß sich viele Ester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen, einige sogar schon bei vermindertem Druck.

Synthetisch sind sie fast immer leicht zugänglich. Eine sehr gebräuchliche Methode besteht darin, daß man in die eventuell mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnte Mischung der Komponenten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. In vielen Fällen ist dieses Verfahren aber wegen der Empfindlichkeit mancher Säuren und Alkohole gegen Chlorwasserstoff nicht anwendbar. Man kann dann dadurch zum Ziel kommen, daß man Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure einwirken läßt, oder daß man von den Alkoholaten ausgeht und diese mit den Anhydriden oder Chloriden der Säuren umsetzt. Oft genügt auch schon einfaches Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid; so kann man beispielsweise viele Alkohole quantitativ in die Acetate überführen, indem man sie mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat kocht.

Methylbenzoat.

$CH_3OCOOC_6H_5$.

Der auch unter dem Namen Niobeöl bekannte Benzoesäuremethylester kommt im Ylang-Ylangöl vor und vielleicht auch im Nelkenöl und im Tuberosenblütenöl. Er bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch.

Sdp. 199,2° (746,4 mm); $d_{0°}$ 1,1026[1]); $d_{15°}^{15°}$ 1,0942[2]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden folgende Konstanten beobachtet:

$d_{15°}$ 1,0935 bis 1,0955, $n_{D20°}$ 1,517 bis 1,518, lösl. in 4 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Charakteristisch für Benzoesäuremethylester ist, daß er mit Phosphorsäure eine kristallinische Verbindung bildet[3]); die Benzoate der homologen Alkohole zeigen diese Eigenschaft nicht.

Methylcinnamat.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOCH_3$.

Die einzigen Öle, in denen man diese Verbindung gefunden hat, sind die aus dem Wurzelstock sowie aus den Blättern von *Alpinia malaccensis* erhaltenen Destillate und das Wartarasamenöl.

Zimtsäuremethylester bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz von eigentümlichem, intensivem Geruch. Seine Eigenschaften sind:

Smp. 33,4°, Sdp. 263°[4]);

Smp. 36°, Sdp. 259,6°, $d_{0°}^{36°}$ 1,0415[5]);

Schimmel & Co.[6]) beobachteten an Zimtsäuremethylester aus Wartaraöl:

Smp. 36° und Sdp. 256° (745 mm).

und an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

Smp. 34 bis 35°, $d_{15°}^{40°}$ 1,0663, $n_{D32°}$ 1,56816, $n_{D34°}$ 1,56729; $d_{15°}^{35°}$ 1,0712, $n_{D35°}$ 1,56816.

Zimtsäuremethylester löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Olivenöl und in Paraffinöl; von 70-prozentigem Alkohol sind 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

---

[1]) Kopp, Liebigs Annalen **94** (1855), 307, 309.
[2]) Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1174.
[3]) Raikow, Chem. Ztg. **24** (1900), 368.
[4]) Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte **11** (1878), 1220.
[5]) Weger, Liebigs Annalen **221** (1883), 74.
[6]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 62.

Methylsalicylat.

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} COOCH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$$

Methylsalicylat (Salicylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl) gehört zu den wichtigsten Riechstoffen und ist wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sehr geschätzt. Es ist seit langer Zeit bekannt und, wie sich im Laufe der Jahre herausgestellt hat, im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet. Auch ist sein Vorkommen nicht auf einen bestimmten Pflanzenteil beschränkt, vielmehr findet es sich bald hier bald dort in den Pflanzen von der Wurzel bis zur Blüte. Es bildet den Hauptbestandteil des Gaultheria- und Birkenrindenöls und ist außerdem nachgewiesen im Tuberosenblütenöl (aus Pomade), Ylang-Ylangöl, in Buchensämlingen, im römischen und französischen Cassieblütenöl, Rautenöl, Teeöl, Nelkenöl, Öl von *Viola tricolor* sowie in den folgenden Pflanzen[1]): *Podocarpus chinensis, P. Nageia, Gnetum Gnemon β ovalifolium, Castanopsis javanica, C. j.* var., *C. Tungurrut, C.* spec., *Quercus* spec. div., *Q. bancana, Q. glandulifera, Q. Junghuhnii, Q. pseudomoluccana, Q. spicata, Q. Teysmannii, Cecropia Schiedeana, Cinocephalus ovatus, C. suaveolens, C.* spec., *Urostygma acamptophyllum, Ficus elastica, F. Benjamina, F. B.* var. *crassinerve, F. annulata, F. geniculata, F. pilosa, F. p.* var. *chrysocannia, F. retusa* var. *nitida, F. xylophylla, Sloetia Sideroxylon, Streblus mauritianus, Gironniera subaequalis, Myristica intermedia, Lindera Benzoin, Parinarium* spec., *Photinia serrata, Rubus sundaicus, Spiraea Ulmaria, Acacia Intsia, A. pluricapitata, A. sarmentosa, A. tenerrima, Bauhinia pyrrhaneura, Caesalpinia Bonducella, Guilandina* spec., *Mucuna gigantea, Erythroxylon Coca, E. bolivianum, Canarium* spec., *Garuga* spec., *Polygala Senega, P. S.* var. *latifolia, P. Baldwini, P. variabilis, P. javana, P. oleifera, P. serpyllacea, P. calcarea, P. vulgaris, Epirixanthes elongata, E. cylindrica, Adenocrepis javanica, Antidesma diandrum, Agy-*

[1]) Vgl. hierzu: van Romburgh, Verslag van 's lands plantentuin te Buitenzorg **1897**, 37; **1898**, 29; **1901**, 58; Kremers u. James, Pharm. Review **16** (1898), 100; Bericht von Schimmel & Co. **1899**, 58; Tailleur, Compt. rend. **132** (1901), 1235.

neia multiflora, A. spec., *Baccaurea* spec., *Cyclostemon macrophyllus, Bridelia tomentosa, Elateriospermum Tokbrai, Cluytia oblongifolia, Leiocarpus arboreus, L.* spec., *Pierardia dulcis, P.* spec. div., *Phyllanthus zeylanicus, Rottlera dispar, Sphenodesme Wallichiana, Trewia* spec., *Mangifera* spec., *Semecarpus* spec., *Turpinia sphaerocarpa, T.* spec., *Capura alata, Harpullia imbricata, H.* spec., *Meliosma pendula, Mischocarpus fuscescens, Elaeocarpus resinosus, Wormia triquetra, Thea chinensis, T. cochinchinensis, Calpandria lanceolata, Hydnocarpus Wightiana, H. alpina, H. venenata, Scolopia Roxburghii, Taraktogenos Blumei, Alsodeia cymulosa, Viola tricolor, Homalium tomentosum, H. javanicum, Carallia symmetria, Memecylon* spec. *Nania vera, Barringtonia rubra, B. spicata, B.* spec. div., *Monotropa Hypopithys, Gaultheria fragrantissima, G. leucocarpa, Ardisia humilis, A. lurida, A. fuliginosa, A. macrophylla, A. purpurea, A. reclinata, A. sanguinolenta, A. speciosa, A.* spec., *Sideroxylon obovatum, Diospyros aurea, D. cauliflora, D. acuminata, D. Gardneri, Maba* spec., *Symplocos* spec. div., *S. fasciculata, Chionanthus elliptica, C. latifolia, C. montana, C. ramiflora, C.* spec., *Allamanda Hendersoni, Chilocarpus densiflorus, C. denudatus, C.* spec., *Melodinus laevigatus, M. orientalis, Landolphia Watsonii, Alstonia angustifolia, A. Hoedti, A. macrophylla, A. villosa, A.* spec., *Hunteria corymbosa, Rauwolfia spectabilis, Cryptolepis laxiflora, Marsdenia tenacissima, Cordia asperrima, Bignonia Chamberlaynii, B. exoleta, Tecoma mexicana, Hexacentris coccinea, Nyctocalos brunfelsiaeflorus, Thunbergia grandiflora, Canthium palembanicum, C.* spec., *Gardenia Fitzalani, G. Schoemannii, Nauclea* spec., *N. fagifolia, N. polycephala, Nauclea* spec., *Pavetta angustifolia, P. arborea, P. barbata, P. grandiflora, P. g.* var. *lutea, P. g.* var. *aurantiaca, P. littorea, P. longiflora, P. rosea, P. paludosa, P. longipes, P.* spec., *Petunga variabilis, P.* spec., *Psychotria celastroides, P. robusta, P. undata, Wendlandia* spec., *Anthocephalus Cadamba, Coffea densiflora, C. lepidophloia, C. liberica, C. stenophylla, Griffithia acuminata, G. eucantha, Mussaenda frondosa, M. officinalis, M. rufinervia, Polyphragmon* spec., *Randia densiflora, R. dumetorum, R. uliginosa, Sarcocephalus subditus, Scyphostachys coffeoides, Viburnum sundaicum, Stifftia chrysantha* und *Vernonia arborea.*

Der Ester kommt gewöhnlich nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid in den Pflanzen vor, so z. B. im Kraute von *Gaultheria procumbens* und in der Birkenrinde als Gaultherin, aus dem er erst durch fermentative Spaltung freigemacht wird. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei diesen Materialien die Ausbeuten an Methylsalicylat ganz bedeutend steigen, wenn man sie vorher mehrere Stunden mit Wasser durchfeuchtet stehen läßt. Bei vielen hierher gehörigen Pflanzen enthält das Destillat aus frischem Material überhaupt keinen Salicylsäuremethylester.

Über die Natur der Methylsalicylat liefernden Glucoside ist noch nicht viel bekannt. Außer dem oben erwähnten Gaultherin kennt man zwei in den Wurzeln verschiedener Primulaceen vorkommende Glucoside, Primverin und Primulaverin, die bei der fermentativen Spaltung durch das sie begleitende Ferment Primverase Methylsalicylat liefern[1]).

Künstlich erhält man den Ester durch Erhitzen von Methylalkohol und Salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Von der Firma Schimmel & Co. wird das Produkt seit dem Jahre 1886 im Großen dargestellt und als künstliches Wintergrünöl in den Handel gebracht.

Methylsalicylat bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch; über seine sonstigen Eigenschaften liegen folgende Beobachtungen vor:

Sdp. 217° (730 mm)[2]);

Sdp. 223,7° (korr.), $d_{0°}$ 1,1969, $d_{10°}$ 1,1819[3]);

Smp. —8,3°[4]);

Sdp. 222,2° (korr.), $d_{4°}$ 1,1992, $d_{15°}$ 1,1890[5]).

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ 1,185 bis 1,190, $n_{D20°}$ 1,536 bis 1,538, löslich in 6 bis 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Methylsalicylat löst sich in mäßig konzentrierter Kalilauge zu leichtlöslichem Estersalz (Kaliummethylsalicylat) und kann

---

[1]) Goris u. Mascré, Compt. rend. **149** (1909), 947.

[2]) Schreiner, Liebigs Annalen **197** (1879), 17.

[3]) Kopp, ibidem **94** (1855), 301, 302.

[4]) v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. **22** (1897), 233.

[5]) Perkin, Journ. chem. Soc. **69** (1896), 1187.

aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Mit Natronlauge fällt schwerlösliches Natriummethylsalicylat aus. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden beide Estersalze verseift und nunmehr wird auf Säurezusatz Salicylsäure abgeschieden.

Charakteristisch für Salicylate ist die mit Eisenchlorid entstehende Violettfärbung.

Äthylacetat.

$CH_3COOC_2H_5$.

Das Vorkommen von Äthylacetat (Essigäther) in ätherischen Ölen ist bisher noch nicht festgestellt worden. Es existiert nur eine Beobachtung von Göppert[1]), wonach die Blumen von *Magnolia fuscata*, besonders die schon abgefallenen Blumenblätter, einen dem Äthylacetat täuschend ähnlichen Geruch entwickeln sollen. Dieses technisch, und vor allem pharmazeutisch wichtige Produkt ist daher für den Riechstoffchemiker nur von untergeordneter Bedeutung und soll aus diesem Grunde hier nur kurz beschrieben werden: Essigäther ist eine klare, neutrale Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Er siedet bei etwa 76° und hat bei 15° ein spez. Gewicht von 0,90 bis 0,91. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis klar mischbar und seinerseits ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen. 18 Teile Wasser lösen 1 Teil Essigäther und andererseits 28 Teile Essigäther 1 Teil Wasser.

Äthylbenzoat.

$C_6H_5COOC_2H_5$.

Ein natürliches Vorkommen des Benzoesäureäthylesters hat man bisher nicht beobachtet. Der Geruch ist ähnlich dem des Methylesters, nur etwas milder. Die Konstanten sind:

Sdp. 211,2° (729 mm), $d_{16°}$ 1,0502[2]); Sdp. 212,9° (745,5 mm)[3]).

[1]) Liebigs Annalen 111 (1859), 127.

[2]) Linnemann, Liebigs Annalen 160 (1871), 208.

[3]) Kopp, ibidem 94 (1855), 309.

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.:

d_{15^0} 1,0515 bis 1,0532, n_{D20^0} 1,50501 bis 1,50630, löslich in 7,5 Vol. 60- und 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Äthylsalicylat.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

Salicylsäureäthylester bietet nur insofern Interesse, als er in der Parfümerie Verwendung findet; in ätherischen Ölen hat man ihn noch nicht angetroffen. Er ist eine farblose, etwas schwächer als Wintergrünöl riechende Flüssigkeit, für die Perkin[1]) folgende Eigenschaften angibt:

Sdp. 233,5 bis 234,0° (korr.), d_{15^0} 1,1372.

Schimmel & Co. fanden:

Sdp. 234 bis 235° (743 mm), 91° (5 mm), d_{15^0} 1,1352, $\alpha_D \pm 0^0$, n_{D20^0} 1,52338, löslich in 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Durch starkes Abkühlen kann er zum Erstarren gebracht werden und schmilzt wieder bei + 1,3°[2]).

Äthylcinnamat.

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5.$$

Der Zimtsäureäthylester gehört zu den selteneren Bestandteilen ätherischer Öle, sein Vorkommen ist auf Kaempferiaöl und Storaxöl beschränkt. Synthetisch erhält man ihn durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung von Zimtsäure. Er bildet eine angenehm riechende, optisch inaktive, bei niederer Temperatur erstarrende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

Smp. 12°[3]); Sdp. 271°[4]); d_{0^0} 1,0656, $d_{20,2^0}$ 1,0498[5]);

Sdp. 195,5° (103 mm), d_{15^0} 1,0546[6]).

---

[1]) Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1176.

[2]) v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896), 158.

[3]) Wegener, Privatmitteilung von Friedländer, Liebigs Annalen 221 (1883), 75.

[4]) Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte 11 (1878), 1220.

[5]) Kopp, Liebigs Annalen 95 (1855), 320.

[6]) Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1228.

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Produkten: $d_{15°}$ 1,053 bis 1,055, $n_{D20°}$ 1,559 bis 1,561, löslich in 5 bis 7 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Amylsalicylat.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}COOC_5H_{11}\\OH\end{matrix}$$

Der auch unter dem Namen Orchidée, Trèfle oder Trefol bekannte Salicylsäureamylester ist zwar kein Bestandteil ätherischer Öle, findet aber in der Parfümerie vielfach Verwendung und soll deswegen auch hier erwähnt werden. Er bildet eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit, deren stark aromatischer Geruch an den mancher Orchideen erinnert. An selbst hergestellten Präparaten ermittelten Schimmel & Co.:

Sdp. 276 bis 277° (743 mm), 151 bis 152° (15 mm), $d_{15°}$ 1,049 bis 1,055, α_D schwach rechts, bis $+2°$, $n_{D20°}$ 1,505 bis 1,507, löslich in etwa 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Der Ester ist nicht ganz leicht verseifbar, um ihn quantitativ zu spalten muß man mit einem gehörigen Überschuß an Alkali 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, was übrigens auch bei den anderen Salicylsäureestern empfehlenswert ist.

Außer als Riechstoff benutzt man Amylsalicylat auch als Fixierungsmittel für feinere Gerüche. Auch therapeutisch ist es mit Erfolg bei rheumatischen Affektionen verwendet worden[1]).

Linalylacetat.

$$CH_3COOC_{10}H_{17}.$$

Linalylacetat, der wertvollste und charakteristische Bestandteil des Bergamottöls und Lavendelöls, ist auch sonst in ätherischen Ölen ziemlich verbreitet. Außer in den beiden genannten Ölen hat man es bisher gefunden im kanadischen Schlangenwurzelöl (?), Ylang-Ylangöl (?), Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminöl, Muskateller Salbeiöl (?), Öl aus den Blättern von *Mentha citrata* und Gardeniaöl.

---

[1]) Nach Pharm. Zentralh. 43 (1902), 637.

Wegen der leichten Veränderlichkeit und Zersetzlichkeit sowohl des Linalools als auch des Linalylacetats ist die künstliche Darstellung des Esters nicht ganz leicht und gelingt z. B. nur sehr unvollkommen auf dem gewöhnlichen Wege der Acetylierung, da sich das Linalool hierbei teils zersetzt, teils in Terpineol, Geraniol und Nerol umlagert. Ein reines Linalylacetat erhält man nach Tiemann[1]) durch Umsetzung von Linaloolnatrium mit Essigsäureanhydrid.

Linalylacetat ist eine farblose, angenehm nach Bergamottöl riechende Flüssigkeit, deren optische Drehung je nach der des angewandten Linalools rechts oder links ist. Hesse und Zeitschel[2]) fanden bei einem nach der Tiemannschen Methode dargestellten Linalylacetat:

Sdp. 96,5 bis 97° (10 mm), 115 bis 116° (25 mm), ca. 220° unter Zersetzung (762 mm), $d_{15°}$ 0,913, $[\alpha]_D - 6°35'$, Estergehalt 97,6%.

Unter dem Namen Bergamiol bringen Schimmel & Co. ein technisches Linalylacetat in den Handel, das etwa folgende Eigenschaften hat:

$d_{15°}$ 0,90 bis 0,91, $n_{D20°}$ 1,451 bis 1,454, löslich in 10 bis 15 Vol. 60- und in 3 bis 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Geranylformiat.

$HCOOC_{10}H_{17}$.

Dieser in der Natur noch nicht beobachtete Ester bildet sich schon bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in kristallisierter Ameisensäure[3]), besser noch unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure[4]). Nach Tiemann (loc. cit.) siedet der Ester bei 113 bis 114° (15 mm), nach Bertram bei 104 bis 105° (10 bis 11 mm).

Schimmel & Co. fanden für Handelspräparate mit ca. 91% Ester:

$d_{15°}$ 0,9248, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,46456, löslich in 10 Teilen 70-prozentigen Alkohols und mehr.

Der Ester neigt, wie alle Formiate, sehr zur Zersetzung.

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 839.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. II. **64** (1901), 256.

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **29** (1896), 907, Anm.

[4]) Bertram, D. R. P. 80711.

Geranylacetat.

$CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Ebenso wie Linalylacetat kommt auch Geranylacetat ziemlich häufig in ätherischen Ölen vor. Es bildet den Hauptbestandteil des Öles von *Darwinia fascicularis* und wurde außerdem gefunden im Nadelöl von *Callitris glauca*, im Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblätteröl, Kuromojiöl, Geraniumöl (?), Petitgrainöl, Neroliöl, Corianderöl, Öl von *Eucalyptus Staigeriana, E. Macarthuri, Leptospermum Liversidgei* und im Lavendelöl. Künstlich erhält man Geranylacetat durch Erhitzen von Geraniol mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Für ein so gewonnenes Produkt fanden Bertram und Gildemeister[1]):

Sdp. 242 bis 245° unter Zersetzung (764 mm), 127,8 bis 129,2° (16 mm), $d_{15°}$ 0,9174, $n_{D15°}$ 1,4628.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ 0,910 bis 0,917, $\alpha_D \pm 0$, $n_{D20°}$ 1,462 bis 1,466, löslich in 7 bis 10 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Geranylacetat hat einen angenehmen, kräftigen Blumengeruch, der dem des Linalylacetats verwandt ist.

Citronellylformiat.

$HCOOC_{10}H_{19}$.

Der Ameisensäureester des Citronellols ist noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Er bildet sich leicht beim Kochen von Citronellol mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure[2]) oder auch schon bei mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung von Citronellol in wasserfreier Ameisensäure[3]).

Er ist eine leicht zersetzliche Verbindung, die nach Tiemann u. Schmidt (loc. cit.) bei 97 bis 100° (10 mm) siedet.

An einem technischen Produkt mit 93,2% Ester ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ 0,9105, $\alpha_D - 1°9'$, $n_{D20°}$ 1,45111, löslich in 12,5 Vol. 70- und in 2,5 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

[2]) Walbaum u. Stephan, Berl. Berichte 33 (1900), 2307.

[3]) Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

Citronellylacetat.

$CH_3COOC_{10}H_{19}$.

Citronellylacetat ist vielleicht ein Bestandteil des Citronellöls sowie des Geraniumöls, doch ist das noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Künstlich ist es leicht durch Behandeln von Citronellol mit Acetanhydrid zu erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem, schwach an Bergamottöl erinnerndem Geruch; es siedet unter 15 mm Druck nach Naschold[1]) bei 121,5°; Tiemann und Schmidt[2]) geben folgende Eigenschaften an:

Sdp. 119 bis 121° (15 mm), $d_{17,5°}$ 0,8928, $[\alpha]_{D17,5°}$ + 2,37°, $n_{D17,5°}$ 1,4456.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden:

$d_{15°}$ 0,9013, α_D — 1°15′, $n_{D20°}$ 1,44891, löslich in 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Benzylbenzoat.

$C_6H_5COOCH_2C_6H_5$.

Ein wesentlicher Bestandteil des Cinnameins oder Perubalsamöls ist der Benzoesäurebenzylester, der im übrigen nur noch im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl und Tolubalsamöl vorkommt.

Um den Ester darzustellen, löst man nach Claisen[3]) 1½ g Natrium in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol, gibt 200 g Benzaldehyd zu und erhitzt einige Tage im Wasserbade. Man säuert mit Eisessig an, fällt mit Wasser aus und destilliert.

Benzylbenzoat bildet eine farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige, etwas dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch; bei niedriger Temperatur erstarrt es zu weißen, derben Kristallen, die bei etwa 20° wieder schmelzen. Claisen[4]) gibt als Eigenschaften an:

Smp. 21°, Sdp. 323 bis 324°, $d_{19°}$ 1,1224 (flüssig).

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1896, S. 49.

[2]) Loc. cit.

[3]) Berl. Berichte **20** (1887), 649.

[4]) Loc. cit. 647.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet:

Smp. 19 bis 20°, Sdp. 156° (4,5 mm), $d_{15°}$ 1,121 bis 1,125, $n_{D20°}$ 1,569 bis 1,570, löslich in 10 Vol. 80- und in 1,5 bis 2 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Benzylbenzoat findet in der Parfümerie ausgedehnte Verwendung als Fixierungs- und Lösungsmittel für andere, flüchtigere Gerüche, u. a. benutzt man es zur Herstellung konzentrierter Lösungen von künstlichem Moschus.

Benzylcinnamat.

$C_6H_5CH:CH \cdot COOCH_2C_6H_5$.

Der Zimtsäurebenzylester, $C_{16}H_{14}O_2$, ist im Storaxöl, Tolubalsam und Perubalsam nachgewiesen worden. Künstlich erhält man ihn nach Grimaux[1]) beim Kochen von Natriumcinnamat, Alkohol und Benzylchlorid am Rückflußkühler. Er bildet weiße, glänzende, aromatisch riechende Kristalle, die bei 39° schmelzen und sich bei etwa 350° zersetzen[2]). Er bleibt unter Umständen auch bei einer Temperatur von 0° stundenlang flüssig; beim Erstarren geht der Ester in eine strahlige Masse von wachsartigem Aussehen über.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem 98% Ester enthaltenden Präparate beobachtet:

Smp. 31,5 bis 32,5°, Sdp. 195 bis 200° (5 mm), 335 bis 340° unter Zersetzung (gewöhnl. Druck), mit geringer Trübung löslich in 7,5 Vol. 90- und in 1 Vol. 95-prozentigen Alkohols.

Cinnamylcinnamat.

$C_6H_5CH:CH \cdot COOCH_2CH:CH \cdot C_6H_5$.

Der unter dem Namen Styracin bekannte Zimtsäurezimtester, $C_{18}H_{16}O_2$, findet sich besonders im Storax und ist außerdem im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

Im reinen Zustande bildet er blendend weiße Kristallbüschel, die bei 44° schmelzen[3]), in Wasser unlöslich und in Alkohol

---

[1]) Compt. rend. 67 (1868), 1049.

[2]) Grimaux, ibidem, 1051.

[3]) Miller, Liebigs Annalen 188 (1877), 202.

ziemlich schwer löslich sind; mit Wasserdampf ist der Ester nur schwer flüchtig.

Von Derivaten ist ein bei 151° schmelzendes Dibromid, $C_6H_5CH:CH \cdot CO_2CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, zu erwähnen, das man nach Miller[1]) erhält, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Styracin so lange Brom zusetzt, bis es nicht mehr entfärbt wird. Das nach 24 Stunden abgeschiedene weiße Pulver wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Terpinylformiat.

$HCOOC_{10}H_{17}$.

Terpinylformiat kommt vielleicht im Ceylon-Cardamomenöl vor, doch ist das noch nicht sicher festgestellt. Auf künstlichem Wege erhielt Lafont[2]) den Ester, indem er zwei Teile l-Terpentinöl während einiger Wochen mit einem Teil kristallisierter Ameisensäure stehen ließ. Das auf diese Weise erhaltene Produkt hatte folgende Konstanten:

Sdp. 135 bis 138° (40 mm), $d_{0°}$ 0,9986, $[\alpha]_D - 69{,}25°$.

Mit d-Terpentinöl entsteht der rechtsdrehende Ester mit sonst gleichen Eigenschaften.

Terpinylacetat.

$CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Das Acetat des Terpineols ist nur gelegentlich in ätherischen Ölen gefunden worden und zwar der rechtsdrehende Ester im Cypressenöl und Malabar-Cardamomenöl, der inaktive im Cajeputöl; vielleicht kommt es auch im sibirischen Fichtennadelöl und deutschen Kiefernadelöl sowie im Niaouliöl vor, doch fehlen hierüber noch zuverlässige Beobachtungen.

Künstlich stellten Bouchardat und Lafont[3]) Terpinylacetat dar durch 64-stündiges Erhitzen von Pinen mit Essigsäure. Nach Bertram[4]) beschleunigt die Gegenwart einer ge-

---

[1]) Liebigs Annalen **189** (1877), 344.

[2]) Compt. rend. **106** (1888), 140; Bull. Soc. chim. II. **49** (1888), 325.

[3]) Annal. de Chim. et Phys. VI. **16** (1889), 244.

[4]) D. R. P. 67255.

ringen Menge anorganischer Säure diese Reaktion außerordentlich. Auch aus Terpineol und Acetanhydrid läßt sich der Ester unter gewissen Bedingungen in guter Ausbeute erhalten.

Terpinylacetat ist eine farblose Flüssigkeit von verhältnismäßig schwachem Geruch. Es ist je nach der Herkunft bald rechts- bald linksdrehend oder auch inaktiv. Den Siedepunkt fanden Bouchardat und Lafont (loc. cit.) bei 10 mm zu 110 bis 115°, bei gewöhnlichem Druck zu 220°; im letzteren Falle trat teilweise Zersetzung ein. Lafont[1]) bestimmte an einem durch Erhitzen von 1 Vol. Citronenöl mit 1½ Vol. Eisessig erhaltenen Terpinylacetat:

Sdp. 140° (40 mm), $d_{0°}$ 0,9828, $[\alpha]_D + 52° 30'$.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten mit einem Estergehalt von etwa 90% folgende Eigenschaften festgestellt:

Sdp. 90 bis 94° (5 mm), $d_{15°}$ 0,9544 bis 0,961, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,46526 bis 1,46585, löslich in ca. 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols. Terpinylacetat verseift sich ziemlich schwer, bei quantitativen Bestimmungen muß man einen großen Überschuß von Lauge anwenden und zwei Stunden lang erhitzen, da sonst zu niedrige Werte erhalten werden.

Bornylformiat.

$HCOOC_{10}H_{17}$.

Ameisensaures Borneol kommt im Baldrianöl und vielleicht auch im Edelschafgarbenöl vor. Es entsteht aus Borneol und Ameisensäure bei Gegenwart von etwas Mineralsäure[2]) und bildet eine farblose Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch. Je nach der Drehung des angewandten Borneols ist der Ester rechts- oder linksdrehend. Von Konstanten finden sich in der Literatur angegeben:

d-Bornylformiat:

Sdp. 225 bis 230°[3]), 98 bis 99° (15 mm), $d_{15°}$ 1,017[4]).

[1]) Annal. de Chim. et Phys. VI. 15 (1888), 153.

[2]) Bertram, D. R. P. 80711.

[3]) Bruylants, Berl. Berichte 11 (1878), 455.

[4]) Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.

Sdp. 90° (10 mm), $d_{15°}$ 1,013, $\alpha_D + 31°$, $n_{D15°}$ 1,47078[1]).

Sdp. 106 bis 108° (21 mm), 90° (10 bis 11 mm), $d_{0°}$ 1,027, $d_{22°}$ 1,009, $[\alpha]_D + 48° 45'$[2]).

l-Bornylformiat:

Sdp. 106 bis 108° (21 mm), $d_{0°}$ 1,026, $d_{22°}$ 1,009, $[\alpha]_D - 48° 56'$ (Béhal, loc. cit.).

Sdp. 97° (15 mm), $d_{4°}^{20°}$ 1,0058, $[\alpha]_D - 40,46°$[3]),

Sdp. 215°, $[\alpha]_D - 49°$ (4,55-prozentige Lösung in Alkohol)[4]).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem technischen Produkt mit 98,8% Ester bestimmt:

Sdp. 85 bis 86° (7 mm), $d_{15°}$ 1,0126, $\alpha_D - 47° 32'$.

Bornylacetat.

$CH_3COOC_{10}H_{17}$.

Dieser Ester bildet einen charakteristischen Bestandteil der meisten Koniferenöle, kommt aber außerdem auch noch in einigen anderen Ölen vor. Als d-Acetat findet er sich im Nadelöl von *Callitris glauca*, als l-Acetat im Edeltannennadelöl, im Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Corianderöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl. Auch in den folgenden Ölen ist der Ester noch nachgewiesen worden, doch fehlen hier Angaben über die Drehungsrichtung: Edeltannenzapfenöl (?), Latschenkieferöl, Öl aus den Zapfen und Nadeln von *Picea canadensis* und *P. rubens*, Öl aus den Zweigen und Nadeln von *Larix americana*, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Schwarzfichtennadelöl, Öl von *Satureja Thymbra, Thymus capitatus* und Goldrutenöl.

Die künstliche Darstellung von Bornylacetat bietet keine Schwierigkeiten, es bildet sich beispielsweise, wenn man Borneol in der gewöhnlichen Weise acetyliert, oder wenn man eine Lösung von Borneol in wasserfreier Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure erhitzt[5]).

---

[1]) Dieselben, Arch. der Pharm. **231** (1893), 305.

[2]) Béhal, Annal. de Chim. et Phys. VII. **20** (1900), 421.

[3]) Tschugaeff, Berl. Berichte **31** (1898), 1775.

[4]) Minguin u. de Bollemont, Compt. rend. **134** (1902), 609.

[5]) D. R. P. 80711.

Es ist der einzige bisher bekannte Fettsäureester des Borneols, welcher kristallisiert; aus Petroläther erhält man ihn in schönen, rhombisch hemiedrischen Kristallen, die bei 29° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen[1]). Geschmolzenes Bornylacetat kann im unterkühlten Zustande lange Zeit flüssig bleiben. Das Aroma ist typisch für den Tannenduft und verleiht diesem das Kräftige und Frische. Die optische Drehung des Esters korrespondiert mit der des zugehörigen Borneols. Als sonstige Eigenschaften werden angegeben:

Smp. 29°, Sdp. 98° (10 mm), $d_{15°}$ 0,991, $\alpha_D - 38°21'$, $n_{D15°}$ 1,46635[2]); Sdp. 106 bis 107° (15 mm)[3]);

Sdp. 107° (15 mm), $d_{4°}^{20°}$ 0,9855, $[\alpha]_D - 44,40°$ [4]);

$d_{15°}$ 0,9908, $\alpha_D - 43°40'$, $n_{D20°}$ 1,46387; $d_{15°}$ 0,9912, $\alpha_D - 43°40'$, $n_{D20°}$ 1,46446, lösl. in 2,7 Vol. 70-prozentigen Alkohols; Smp. 28,5°, $d_{15°}$ 0,9912, $\alpha_{D19°} + 40°28'$, $n_{D20°}$ 1,46397, lösl. in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols[5]).

An zwei flüssigen Handelsprodukten ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ 0,9905, $\alpha_D - 2°22'$ und $d_{15°}$ 0,9901, $\alpha_D + 29°4'$.

Für den Nachweis des Bornylacetats kommt die zwischen 220° und 230° siedende Fraktion in Betracht. Man kühlt stark ab und impft mit etwas festem Bornylacetat. Führt das nicht zum Ziel, so verseift man und identifiziert die Komponenten.

Bornylisovalerianat.

$C_4H_9COOC_{10}H_{17}$.

Bornylisovalerianat kommt im Baldrianöl und Kessowurzelöl vor, im letzteren in der linksdrehenden Form. Synthetisch erhält man es durch Veresterung von Borneol mit Isovaleriansäure. Es ist eine farblose, aromatische, zugleich nach Baldrian und Campher riechende und schmeckende Flüssigkeit die nach Bruylants[6]) bei 255 bis 260° siedet.

---

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **231** (1893), 304.

[2]) Bertram u. Walbaum, ibidem 305.

[3]) Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. II. **49** (1894), 7.

[4]) Tschugaeff, Berl. Berichte **31** (1898), 1775.

[5]) Beobachtungen von Schimmel & Co.

[6]) Berl. Berichte **11** (1878), 456.

An technischen Präparaten mit 86 bis 89% Ester fanden Schimmel & Co. folgende Werte:

$d_{15°}$ 0,954 bis 0,955, α_D —34°25′ bis —35°31′, $n_{D20°}$ etwa 1,462, löslich in ca. 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Auch bei diesem Ester ist zur quantitativen Verseifung ein zweistündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß von Kali erforderlich.

Dem Bornylisovalerianat werden gute Wirkungen bei nervösen Beschwerden aller Art, speziell bei nervösen Herzbeschwerden nachgerühmt; auch auf den Appetit soll es anregend wirken.

Menthylacetat.

$CH_3COOC_{10}H_{19}$.

Menthylacetat, eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, ist bisher nur im Pfefferminzöl beobachtet worden. Es läßt sich leicht gewinnen durch Kochen von Menthol mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat. Seine Eigenschaften sind:

Sdp. 227 bis 228°, $d_{0°}^{20°}$ 0,925, $[\alpha]_D$ —79,26°[1]).

$d_{15°}$ 0,9296 bis 0,9298, α_D —72°47′ bis —73°18′, $n_{D20°}$ 1,44669 bis 1,44680, löslich in ca. 15 Vol. 65- und in ca. 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols[2]).

Menthylisovalerianat.

$C_4H_9COOC_{10}H_{19}$.

Bisher ist dieser Ester nur im amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch die beiden Komponenten erkennen läßt. Künstlich erhält man ihn leicht durch Veresterung von Menthol mit Isovaleriansäure. An so dargestellten technischen Produkten mit etwa 80% Isovalerianat ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15°}$ 0,9067 bis 0,908, α_D —56°28′ bis —56°51′, $n_{D20°}$ 1,44851 bis 1,44861, löslich in 5 bis 7 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Zu beachten ist auch hier die schwere Verseifbarkeit des Esters. Bei quantitativen Bestimmungen muß mit einem

---

[1]) Kishner, Journ. russ. phys. chem. Ges. 27 (1895), 480.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

gehörigen Überschuß von Alkali zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden.

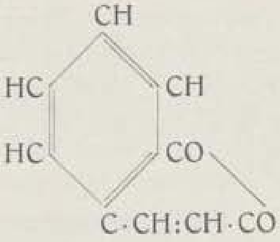
Menthylisovalerianat wird als Analepticum und als Antinervosum empfohlen, außerdem soll es sich als Mittel gegen die Seekrankheit bewährt haben.

Lactone.

Auch Lactone finden sich in ätherischen Ölen, unter ihnen sind einige, wie das Sedanolid, das Cumarin und Hydrocumarin durch starken Geruch ausgezeichnet; nur schwach riechen das Alantolacton und das Lacton $C_{10}H_{16}O_2$ aus Pfefferminzöl.

An dieser Stelle sollen nur die beiden wichtigsten, das Cumarin und das Alantolacton, besprochen werden.

Cumarin.



Cumarin (o-Oxyzimtsäureanhydrid), $C_9H_6O_2$, das riechende Prinzip des Waldmeisters (*Asperula odorata*), ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Es wurde zuerst in den unter dem Namen Tonkabohnen bekannten Früchten von *Dipteryx odorata* beobachtet, worin es auch in relativ größter Menge enthalten ist. Später fand man es im Waldmeisterkraut, ferner in den Datteln, im Perubalsam, in den Salikoundabohnen von *Copaifera Salikounda*, im Lavendelöl, in den Knollen von *Vitis sessilifolia*, im Harz und in der Rinde von *Ceratopetalum apetalum* sowie in den folgenden Pflanzen: *Adiantum pedatum, A. peruvianum, A. trapeziforme, Anthoxanthum odoratum, Cinna arundinacea, Hierochloa alpina, H. australis, H. borealis, Milium effusum, Aceras anthropophora, Angraecum fragrans, Nigritella angustifolia, Orchis fusca, Orchis militaris* (?), *Herniaria glabra*,

Achlys triphylla, Prunus Mahaleb, Ruta graveolens, Dipteryx odorata, D. oppositifolia, D. pteropus, Melilotus alba, M. altissima, M. hamatus, M. leucantha, M. officinalis, Chrysophyllum imperialis, Toluifera balsamum, Peristrophe angustifolia, Alyxia stellata, Galium triflorum, Spermacoce semierecta, Liatris odoratissima, L. spicata, Ageratum mexicanum, A. conyzoides, Eupatorium Ayapana und *E. africanum* (?)[1]. Als melilotsaures Cumarin findet es sich in *Lindsaya cultrata* und im Steinklee (*Melilotus officinalis*). Das Cumarin scheint nicht immer fertig gebildet in den Pflanzen vorzukommen, sondern oft erst durch fermentative Spaltung zu entstehen, da sein Geruch vielfach erst beim Trocknen des Pflanzenmaterials auftritt. Synthetisch wurde es von Perkin[2]) durch Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd erhalten, wird aber auch noch auf andere Weise dargestellt und bildet in neuerer Zeit ein wichtiges Präparat des chemischen Großbetriebes.

Cumarin bildet farblose, glänzende Blättchen oder rhombische Säulen von angenehmem, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack. In sehr starker Verdünnung gibt es den Geruch des frischen Heues wieder. Der Smp. liegt nach Zwenger und Dronke bei 67°[3]); Schimmel & Co. beobachteten an besten Handelspräparaten 69 bis 70°. Es läßt sich unzersetzt sublimieren und siedet bei 290,5 bis 291°[4]).

Cumarin löst sich nur schwer in kaltem, besser in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sowie in flüchtigen und fetten Ölen. Über seine Löslichkeit in Alkoholen verschiedener Konzentration haben Schimmel & Co. folgende Beobachtungen gemacht[5]).

---

[1]) Literatur: Bley, Arch. der Pharm. **142** (1857), 32; Poulsen, Bot. Zentralbl. **15** (1883), 415; Lojander, Just Jahresbericht **1887**, Bd. I. 181; Molisch u. Zeisel, Berichte d. deutsch. botan. Gesellschaft **6** (1888), 353; Greshoff, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **9** (1899), 214; Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **31** (1893), 829; Molisch, Apotheker Ztg. **17** (1902), 45, 137; Busse, Berichte d. deutsch. Pharm. Ges. **14** (1904), 205; Peckolt, ibidem 45; Senft, Pharm. Zentralh. **45** (1904), 599; Tschirch, ibidem **46** (1905), 803; Berichte von Schimmel & Co. April **1889**, 46; Oktober **1889**, 58; April **1890**, 51; Oktober **1900**, 40; April **1902**, 96.

[2]) Berl. Berichte **8** (1875), 1599.

[3]) Liebigs Annalen **123** (1862), 148.

[4]) Perkin, Liebigs Annalen **147** (1868), 232.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April **1899**, 74.

Es lösen:

100 Teile **Alkohol**	bei 0° C.	bei 16 bis 17° C.	bei 29 bis 30° C.
von 90 Vol.-Prozent	7,1 Teile	13,7 Teile	42,5 Teile
" 80 "	6,0 "	12,3 "	38,3 "
" 70 "	4,4 "	9,1 "	26,0 "
" 60 "	3,2 "	6,0 "	16,0 "
" 50 "	1,7 "	3,4 "	8,9 "
" 40 "	0,7 "	1,5 "	3,9 "
" 30 "	0,3 "	0,6 "	1,7 "
" 20 "	0,2 "	0,4 "	0,8 "
" 10 "	0,15 "	0,25 "	0,5 "
100 Teile **Wasser**	0,12 Teile	0,18 Teile	0,27 Teile

Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird Cumarin in die bei 207 bis 208° schmelzende o-Cumarsäure,

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot COOH,$$

aufgespalten, während es beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (Smp. 156 bis 157°) liefert. Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man Melilotsäure, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, Smp. 81°, mit Natrium und Alkohol dagegen einen Phenolalkohol, o-Oxydihydrozimtalkohol, dessen Benzoylverbindung bei 99 bis 100° schmilzt[1]). Mit Brom gibt Cumarin ein bei 100° schmelzendes Dibromid[2]).

Cumarin und seine Lösungen sind an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren. Durch die Einwirkung des Lichtes tritt schon in einigen Wochen Gelbfärbung ein unter Polymerisation des Cumarins zu Hydrocumarin, Smp. 262°[3]). Es ist eine geruchlose, in Alkohol schwer lösliche Verbindung.

Zur Prüfung des Cumarins auf Reinheit dient in erster Linie sein Schmelzpunkt, dann auch sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Es sind wiederholt Verfälschungen mit Acetanilid beobachtet worden. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Cumarin neben Vanillin und Acetanilid haben Winton und Bailey[4]) angegeben.

[1]) Semmler, Berl. Berichte **39** (1906), 2856.

[2]) Perkin, Liebigs Annalen **157** (1871), 116.

[3]) Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **35** (1902), 4130; **36** (1903), 4266.

[4]) Pharmaceutical Journal **75** (1905), 476.

Alantolacton.

$$C_{14}H_{20}<\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix}$$

Das im Handel unter dem Namen Helenin[1]) oder auch Alantcampher bekannte Alantolacton bildet den Hauptbestandteil des Alantwurzelöls (von *Inula Helenium*).

Die Verbindung wurde ursprünglich von Kallen[2]) als Alantsäureanhydrid bezeichnet, Bredt und Posth[3]) erkannten aber die Lactonnatur dieses Körpers und änderten den Namen dementsprechend in Alantolacton um.

Das Lacton bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose, prismatische, bei 76°[4]) schmelzende Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Es sublimiert schon bei mäßigem Erwärmen und siedet bei 275° unter teilweiser Zersetzung, unter 10 mm Druck geht es bei 192° über[5]). Es ist selbst in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petroläther. In Natriumcarbonat ist es in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien löst es sich zu Salzen der entsprechenden Oxysäure, der Alantsäure, $C_{14}H_{20}OHCOOH$, auf; aus diesen Lösungen fällt beim Ansäuern mit Mineralsäure wieder das Lacton aus. Charakteristische Derivate des Alantolactons sind das Monochlorhydrat, Smp. 117°, das Monobromhydrat, Smp. 106°, das Dichlorhydrat, Smp. 127 bis 134°, und das Dibromhydrat, Smp. 117°.

---

[1]) Mit dem Namen Helenin werden nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet. Gerhardt [Annal. de Chim. et Phys. II. **72** (1839), 163 u. III. **12** (1844), 188; Liebigs Annalen **34** (1840), 192 u. **52** (1844), 389] nannte sein allerdings noch unreines Alantolacton Helenin und Kallen [Berl. Berichte **6** (1873), 1506; vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone, Inaug.-Dissert. Rostock, 1895] versteht darunter einen Körper, der neben Alantolacton in geringer Menge im Alantöl vorkommt. Endlich wird das in der Alantwurzel enthaltene Inulin manchmal auch Helenin genannt. Das Helenin des Handels ist fast reines Alantolacton.

[2]) Berl. Berichte **9** (1876), 154.

[3]) Liebigs Annalen **285** (1895), 349.

[4]) Die Handelspräparate schmelzen meist schon etwas niedriger.

[5]) Bredt u. Posth, Liebigs Annalen **285** (1895), 349.

In geringer Menge wird das Alantolacton von einem Körper begleitet, den Kallen Helenin nannte und der später von Sprinz[1]) isoliert und genauer studiert wurde. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und der dem Alantolacton gleichen prozentischen Zusammensetzung, $C_{15}H_{20}O_2$, nennt Sprinz diesen Körper Isoalantolacton. Es bildet im reinen Zustande weiße, bei 115° schmelzende Kristallprismen, die sich in Benzol, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol lösen. Aus heißer Natronlauge läßt es sich im Gegensatz zum Alantolacton unverändert umkristallisieren, erst nach etwa 5- bis 6-stündigem Kochen geht es in das Natriumsalz der Isoalantolsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in Isoalantolacton.

Anwendung findet das Alantolacton in der Medizin als inneres Antisepticum. Dem Urin zugesetzt, soll es ihn noch in einer Verdünnug von 1 : 10000 vor Fäulnis schützen.

Oxyde.

Oxyde hat man in ätherischen Ölen nur ganz vereinzelt angetroffen, solche der aliphatischen Reihe überhaupt noch nicht. Von synthetisch hergestellten Oxyden sind dagegen verschiedene bekannt, so vor allem das in naher Beziehung zum Pinen stehende **Pinol,** $C_{10}H_{16}O$.

Es tritt als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pinennitrosochlorid auf und bildet sich ferner beim Erwärmen von Pinolhydrat (Sobrerol) mit verdünnter Schwefelsäure[2]) oder von Terpineoldibromid mit Natriumalkoholat[3]).

Ein aktives Pinol erhält man nach Wagner und Slawinsky[4]), wenn man Pinen mit unterchloriger Säure behandelt und das entstehende cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin in weingeistiger Lösung mit Zinkstaub erhitzt.

Pinol ist ein bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit von cineol- und campherartigem Geruch. $d_{20°}$ 0,9455; $n_{D20°}$ 1,47096. Es ist sehr beständig gegen Reduktionsmittel und läßt sich über Natrium

[1]) Arch. der Pharm. **239** (1901), 201.
[2]) Wallach, Liebigs Annalen **259** (1890), 315.
[3]) Wallach, ibidem **277** (1893), 115.
[4]) Berl. Berichte **32** (1899), 2070.

unzersetzt destillieren; durch Oxydation mit Permanganat oder verdünnter Salpetersäure geht es in Terebinsäure (Smp. 175 bis 176°) über. Mineralsäuren wirken auf Pinol unter Bildung von Cineol ein. Mit Brom liefert es ein bei 94° schmelzendes Dibromid, das zu seinem eventuellen Nachweis geeignet ist.

Ein anderes künstlich hergestelltes Oxyd ist das

1,4-Cineol, das sich neben Terpineol beim Erwärmen von 1,4-Terpin mit Oxalsäure bildet. Es ist eine bei 172 bis 173° siedende Flüssigkeit, die im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Cineol beim Abkühlen nicht erstarrt. d 0,987; n 1,4485[1]).

Weiterhin ist es Prileschajew[2]) gelungen, die Oxyde verschiedener Terpenkörper darzustellen, deren Eigenschaften in nachstehender Tabelle angegeben sind:

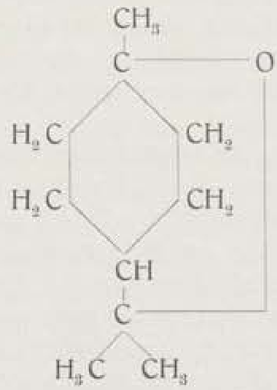
	Sdp.	$d_{0°}^{0°}$	$d_{16°}^{16°}$	$n_{D16°}$	
Geraniol-monoxyd	157 bis 158° (25 mm)	0,9716	0,9610	1,4681	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerin, Sdp. 205 bis 207° (20 mm).
Geraniol-dioxyd	180 bis 183° (25 mm)	1,0587	1,0472	1,4653	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 220° (15 mm), Smp. 137 bis 138°.
Linalool-monoxyd	95° (25 mm)	0,9660	0,9507	1,4554	$[\alpha]_D$ — 4,98°. Die Hydratation führt zu einem zweifach ungesättigten Aldehyd, Sdp. 120 bis 122° (25 mm), Smp. des Semicarbazons 138,5°.
Linalool-dioxyd	131 bis 133° (25 mm)	1,0552	1,0423	1,4616	Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 210 bis 212° (25 mm).
Citraloxyd	146 bis 148° (20 mm)	1,0091	0,9740	1,4604	Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 141 bis 142° (24 mm).
Citronellal-oxyd	130 bis 131° (25 mm)	0,9437	0,9344	1,4421	Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 180 bis 182° (18 mm).
Limonen-monoxyd	113 bis 114° (50 mm)	0,9435	0,9303	1,4693	$[\alpha]_D$ — 6,76°. Bei der Hydratation entsteht ein Glykol, Smp. 66,5 bis 67,5°.
Limonen-dioxyd	146,5 bis 147° (50 mm)	1,0471	1,0338	1,4702	$[\alpha]_D$ + 52,23°. Bei der Hydratation entsteht ein amorpher Erythrit, Sdp. 220° (23 mm).
Pinenoxyd	102 bis 103° (50 mm)	0,9812	0,9689	1,4708	$[\alpha]_D$ — 92°. Bei der Hydratation entsteht Pinolhydrat.

Der beinahe alleinige Vertreter der in ätherischen Ölen vorkommenden Oxyde ist das Cineol.

[1]) Wallach, Liebigs Annalen **356** (1907), 205.

[2]) Berl. Berichte **42** (1909), 4811.

Cineol.



Cineol (Eucalyptol), $C_{10}H_{18}O$, ist sehr verbreitet. Es bildet den Hauptbestandteil des Öls von *Eucalyptus Globulus*, des Cajeputöls, Niaouliöls sowie des Wurmsamenöls und ist außerdem in größerer oder geringerer Menge aufgefunden worden im amerikanischen Holz-Terpentinöl, Java-Lemon olie, Safranöl, Zittwersamenöl, Galgantöl, Ingweröl, Paradieskörneröl (?), Ceylon-, Bengal-, Malabar- und Kamerun-Cardamomenöl, Öl aus den Früchten von *Amomum Mala*, Maticoöl, Betelöl, Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Magnoliaöl, Kobuschiöl, Boldoblätteröl, Campheröl, Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora*, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Oliveri*, Nikkeiöl, Apopinöl, Lorbeerblätteröl, Lorbeerbeerenöl, Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata*, Öl von *Umbellularia californica*, Rindenöl von *Ocotea usambarensis*, Kuromojiöl, Carquejaöl, Rautenöl, Weißzimtöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Pimentöl, Öl von *Melaleuca acuminata*, *M. linariifolia*, *M. nodosa*, *M. thymifolia* und *M. uncinata*, Öl von *Eucalyptus acmenioides*, *E. affinis*, *E. albens*, *E. amygdalina*, *E. angophoroides*, *E. apiculata*, *E. Baeuerleni*, *E. Behriana*, *E. bicolor*, *E. Bosistoana*, *E. botryoides*, *E. bridgesiana*, *E. Cambagei*, *E. camphora*, *E. capitellata*, *E. carnea*, *E. cinerea*, *E. cneorifolia*, *E. conica*, *E. cordata*, *E. coriacea*, *E. corymbosa*, *E. crebra*, *E. Dawsoni*, *E. dealbata*, *E. dumosa*, *E. eugenioides*, *E. fastigata*, *E. fraxinoides*, *E. goniocalyx*, *E. gracilis*, *E. haemastoma*, *E. hemilampra*, *E. hemiphloia*, *E. intermedia*, *E. lactea*, *E. longifolia*, *E. Luehmanniana*, *E. mac-*

rorhyncha, E. maculata, E. maculosa, E. Maideni, E. melanophloia, E. melliodora, E. microcorys, E. microtheca, E. Morrisii, E. nigra, E. obliqua, E. odorata, E. oleosa, E. oreades, E. ovalifolia, E. o. var. *lanceolata, E. paludosa, E. paniculata, E. pendula, E. piperita, E. polyanthema, E. polybractea, E. populifolia, E. propinqua, E. pulverulenta, E. punctata, E. p.* var. *didyma, E. quadrangulata, E. radiata, E. resinifera, E. Risdoni, E. robusta, E. Rossei, E. rostrata, E. r.* var. *borealis, E. rubida, E. saligna, E. siderophloia, E. sideroxylon, E. s.* var. *pallens, E. Smithii, E. squamosa, E. stricta, E. Stuartiana, E. tessellaris, E. tereticornis, E. t.* var. *linearis, E. trachyphloia, E. umbra, E. viminalis, E. v.* var. *α virgata, E. viridis, E. vitrea, E. Wilkinsoniana* und *E. Woolsiana,* Öl der Blätter von *Vitex Agnus Castus, V. trifolia,* Rosmarinöl, Lavendelöl, Spiköl, Öl von *Lavandula dentata, L. pedunculata, L. Stoechas,* Salbeiöl, im spanischen Majoranöl, amerikanischen, französischen und russischen Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Java- und Réunion- Basilicumöl, Öl von *Blumea balsamifera, Osmitopsis asteriscoides* (?), Schafgarbenöl, Ivaöl, Beifußöl, Öl von *Artemisia frigida, A. Herba-alba, A. Leudoviciana* und Yomugiöl.

Die Darstellung dieses Körpers aus cineolreichen Ölen, wie dem von *Eucalyptus Globulus*, ist nicht schwierig, zumal das durch fraktionierte Destillation möglichst rein dargestellte Cineol die Eigenschaft besitzt, in der Kälte zu kristallisieren. Handelt es sich um den Nachweis und die Isolierung kleiner Mengen Cineol, so benutzt man die Chlor- oder besser die Bromwasserstoffverbindung, die beim Zerlegen mit Wasser Cineol liefert.

Als Umwandlungsprodukt entsteht Cineol beim Kochen von Terpineol oder Terpinhydrat mit verdünnten Säuren.

Reines Cineol ist eine farblose, optisch inaktive, campherähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallisiert. Für das mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung dargestellte Cineol fand Wallach[1]):

Sdp. 176°, d_{20° 0,9267, n_D 1,45839.

An im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.:

[1]) Liebigs Annalen **245** (1888), 195.

Erstp. um $+1^{0}$, Smp. zwischen $+1$ und $1,5^{0}$, Sdp. 176 bis 177^{0} (764 mm), $d_{15^{0}}$ 0,928 bis 0,930, $n_{D20^{0}}$ 1,456 bis 1,459, löslich in ca. 12 Vol. 50-prozentigen, in ca. 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Cineol liefert charakteristische lose Additionsprodukte mit Brom, Jod, Chlor und Bromwasserstoff[1]), Phosphorsäure, Arsensäure, α- und β-Naphthol, Jodol und Resorcin, die teilweise zur Isolierung und Charakterisierung zu benutzen sind, und von denen sich besonders die Resorcinverbindung auch zur quantitativen Bestimmung des Cineols eignet (siehe hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle"). Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht Cineol in Dipenten[2]) über, kann aber auch durch entsprechende Behandlung sofort in Dipentenderivate verwandelt werden; so z. B. entsteht Dipentendijodhydrat schon beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in Cineol. Der Sauerstoff im Cineol befindet sich in Oxydbindung, daher reagiert diese Verbindung weder mit Hydroxylamin noch Phenylhydrazin, ebensowenig wirkt Natrium in Alkohol darauf ein; aus demselben Grunde läßt sich Cineol über Natrium unzersetzt destillieren.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in der Wärme bildet sich die zweibasische Cineolsäure[3]), $C_{10}H_{16}O_5$, vom Smp. 196 bis 197^{0}; das durch Einwirkung von Acetanhydrid aus dieser entstehende Cineolsäureanhydrid liefert bei der trocknen Destillation das auch natürlich vorkommende Methylheptenon, $C_8H_{14}O$.

Gegen Reduktionsmittel ist Cineol sehr beständig. Molle[4]) fand hierzu nur Jodwasserstoff brauchbar. Bei einstündigem Erhitzen auf 220 bis 225^{0} im geschlossenen Rohr unter Zusatz von metallischem Quecksilber als jodbindendem Mittel erhielt er einen Cineolen genannten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Sdp. 165 bis 170^{0}; $d_{18^{0}}$ 0,8240; $\alpha_D \pm 0^{0}$; n_D 1,45993) und einen polymeren Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{18})_n$.

[1]) Liebigs Annalen **225** (1884), 300, 303; **230** (1885), 227; **246** (1888), 280.

[2]) Wallach u. Brass, Liebigs Annalen **225** (1884), 310.

[3]) Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen **246** (1888), 268.

[4]) Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeeröles und zur Kenntnis seines Hauptbestandteils, des Cineols. Inaug.-Dissert., Basel **1904**, 62. Vergl. auch Thoms u. Molle, Arch. der Pharm. **242** (1904), 181.

Cineol hat einen charakteristischen Geruch, durch den man meist schon auf diese Verbindung aufmerksam wird. Zum schnellen Nachweis eignet sich besonders die von Hirschsohn[1]) angegebene Reaktion mit Jodol, die in der Weise angestellt wird, daß man in einigen Tropfen des zu prüfenden Öles unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auflöst; ist Cineol vorhanden, so scheidet sich die aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende kristallisierte Doppelverbindung alsbald aus. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Benzol umkristallisierten Verbindung liegt bei etwa 112°[2]).

Will man das Cineol als solches isolieren, so sättigt man die mit etwa dem gleichen Volumen Petroläther verdünnte Fraktion unter guter Kühlung mit trocknem Bromwasserstoff; der sich alsbald abscheidende, kristallinische, weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das so erhaltene, ziemlich beständige Hydrobromid schmilzt bei 56 bis 57° und ist durch Wasser leicht in Cineol und Bromwasserstoff zu spalten.

Bei genügendem Cineolgehalt kann man auch mit Vorteil Resorcin zur Abscheidung benutzen. Zu diesem Zwecke wird die betreffende Fraktion mit der gleichen bis doppelten Menge einer 50-prozentigen Resorcinlösung verrührt und die — event. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene, aus 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Cineol zusammengesetzte Additionsverbindung[3]) abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und mit Alkali zersetzt. Cineolresorcin bildet nadelförmige Kristalle, die bei ungefähr 80° schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser aber sehr schwer lösen. Es ist wesentlich beständiger als das gleichfalls zur Abscheidung benutzte Additionsprodukt von Cineol mit Phosphorsäure, zersetzt sich aber auch allmählich beim Liegen an der Luft — schneller im Vakuum — unter Abgabe von Cineol, sodaß schließlich nur noch Resorcin vorhanden ist. Dieselbe Spaltung kann man wahrnehmen beim Erhitzen der Verbindung mit Wasser oder Petroläther[4]), auch schon beim Auswaschen

---

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russland **32** (1893), 49, 67.

[2]) Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. **235** (1897), 178.

[3]) Baeyer u. Villiger, Berl. Berichte **35** (1902), 1209.

[4]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 32.

mit diesen Mitteln. Trocken und gut kristallisiert erhält man Cineolresorcin beim Umkristallisieren von 1 Teil Resorcin aus 10 Teilen Cineol (Baeyer u. Villiger, loc. cit.).

Zur weiteren Charakterisierung kann man die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehende Cineolsäure heranziehen.

Dem Cineol kommen antiseptische Eigenschaften zu. Es findet in der Medizin sowohl äußerliche wie innerliche Anwendung, im letzteren Falle u. a. als Vermifugum. Toxische Wirkungen von Cineol oder Eucalyptusölen wurden nur nach dem Einnehmen größerer Mengen beobachtet.

Außer Cineol ist von Oxyden in ätherischen Ölen nur noch **Carlinaoxyd,** $C_{13}H_{10}O$, nachgewiesen worden, das den Hauptbestandteil des Eberwurzöles ausmacht und vielleicht ein Phenyl-1-α-furyl-3-allen ist[1]).

Sdp. 167 bis 168° (20 mm), $d_{17°}^{17°}$ 1,066, $\alpha_D \pm 0°$, n_D 1,586.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht quantitativ Benzoesäure, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarlinaoxyd, $C_{13}H_{14}O$, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in γ-Phenylbuttersäure (Smp. 52°) übergeführt wird.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen treten häufig bei der Destillation solcher Pflanzenteile auf, die Eiweißkörper (Protoplasma) oder diesen ähnliche Verbindungen in größerer Menge enthalten, so besonders bei der Verarbeitung frischer Kräuter oder Samen. Die leicht flüchtigen Verbindungen Ammoniak, Trimethylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure entweichen bei der Destillation zum größten Teil gasförmig, in kleineren Mengen lösen sie sich im überdestillierenden Wasser und noch seltener gehen sie mit den Bestandteilen des betreffenden ätherischen Öles, bei dessen Bereitung sie sich bilden, Verbindungen ein.

Ammoniakentwicklung findet bei der Destillation vieler Drogen statt, so z. B. bei der von Cubeben, Pfeffer, Piment,

---

[1]) Semmler, Berl. Berichte **39** (1906), 726; Semmler u. Ascher, ibidem **42** (1909), 2355.

Ingwer u. a. Möslinger[1]) fand Ammoniak in den Destillationswässern des Bärenklauöls.

Narkotisch riechende Basen beobachteten Schimmel & Co. bei Kümmelöl und den Ölen anderer Umbelliferenfrüchte[2]) sowie bei Patchouliöl[3]) und dem Öl von *Barosma pulchellum*[4]).

Nitrile.

Blausäure.

Als Hauptvertreter der Nitrile ist das der Ameisensäure, die Blausäure, HCN, zu nennen. Sie tritt, außer bei der Darstellung von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl, auch bei der Destillation einer ganzen Anzahl anderer Pflanzen auf[5]); soweit aus den Literaturangaben hervorgeht liefern nur Blausäure: *Hygrophorus agathomus, H. cerasinus* (?), *Marasmius oreades, Pholiota radicosa, Russula foetens, Gymnogramme aurea, Lastrea-* und *Athyrium*-Arten, *Triglochin palustris, T. maritima, Scheuchzeria palustris, Glyceria aquatica, Sorghum halepense, S. nigrum, S. vulgare, Stipa hastricina, St. leptostachya, St. tortilis, Gynerium argenteum, Melica altissima, M. ciliata, M. nutans, M. uniflora, Zea Mays, Briza minor, Lamarkia aurea, Holcus lanatus, Poa pratensis, Festuca Poa, Arum maculatum, Alocasia Veitchii, Colocasia gigantea, Cyrtosperma lasioides, C. Merkusii, Lasia aculeata, L. Zollingeri, Salix triandra (amygdalina), Sponia virgata, Aquilegia chrysantha, A. vulgaris, Thalictrum aquilegifolium, Ranunculus arvensis, R. repens, Nandina domestica, Lepidium sativum* (?), *Ribes aureum, R. rubrum, Grossularia nigrum,*

[1]) Liebigs Annalen **185** (1877), 37.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1905**, 50.

[3]) Ibidem April **1904**, 73; April **1905**, 62.

[4]) Ibidem April **1909**, 97.

[5]) Verslag omtrent den staat van 's lands Plantentuin te Buitenzorg over het jaar **1889**, 29; **1897**, 37; Greshoff, Distribution of Prussic Acid in the Vegetable Kingdom, British Association, York 1906; Arch. der Pharm. **244** (1906), 397, 665; Weehuizen, Pharm. Weekblad **43** (1906), 907; Guignard, Compt. rend. **143** (1906), 451; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **24** (1906), 350, 537; Jitschy, ibidem 355; Hébert, Bull. Soc. chim. III. **35** (1906), 919; Bertrand, Compt. rend. **143** (1906), 832; Guignard, Bull. des Sciences pharmacol. **13** (1906), 603; Dunstan u. Henry, Annal. de Chim. et Phys. **10** (1907), 118; Greshoff, Pharm. Weekblad **45** (1908), 770.

G. rubrum, Lotus arabicus, L. australis, Phaseolus lunatus, P. Mungo, Cicer arietinum, Dolichos Lablab, Linum perenne, L. usitatissimum, Citrus medica (?), *Chailletia cymosa, Bridelia ovata, Elateriospermum Tapos, Hevea brasiliensis, H. Spruceana, Jatropha angustidens, Manihot Bankensis, M. Glaziovii, M. palmata, M. utilissima, Ricinus communis, Kurrimia ceylanica, Cupania* spec., *Rhamnus frangula, Sterculia* spec., *Gynocardia odorata, Hydnocarpus alpina, H. anthelminthica, H. inebrians, Kiggelaria africana, Pangium ceramense, P. edule, Ryparosa caesia, R. longipedunculata, Taraktogenos Blumei, T. Kurzii, Trichadenia ceylanica, Psidium montanum* (?), *Combretum constrictum* (?), *Homalium (Blackwellia) tomentosa, Tacsonia* spec., *T. Van-Volxemii, Modecca Wightiana, Ophiocaulon gummifer, Passiflora alata, P. coerulea, P. edulis, P. foetida, P. hybrida, P. laurifolia, P. maculata, P. Princeps, P. quadrangularis, P. suberosa, Ipomoea obscura, Isonandra (Bassia) Mottleyana* (?), *Payena latifolia, Merremia vitifolia, Osmohydrophora nocturna* (?), *Aplotaxis candicans, Centaurea montana, C. solstitialis, Pyrethrum caucasicum, Dimorphoteca pluvialis, Cirsium arvense.*

Blausäure und Benzaldehyd liefern: *Pteris aquilina, Panicum maximum, P. muticum, Ximenia americana, Amelanchier alnifolia, A. canadensis, A. vulgaris, Chamaemeles coriacea, Crataegus orientalis, C. oxyacantha, Eriobotrya japonica, Nuttallia cerasiformis, Osteomeles* spec., *Photinia arbutifolia, P. Benthamiana, P. serrulata, P. variabilis, Pyrus americana, P. Aria, P. Aucuparia, P. Cydonia, P. germanica, P. japonica, P. Malus, P. mespilus, P. pinnatifida, P. Ringo, P. spectabilis, P. torminalis, Prunus adenopoda, P. americana, P. Amygdalus, P. alleghaniensis, P. Armeniaca, P. avium, P. Besseyi, P. Capollin, P. caroliniana, P. Cerasus, P. Chamaecerasus, P. divaricata, P. domestica, P. javanica, P. Laurocerasus, P. lusitanica, P. nana, P. occidentalis, P. Padus, P. paniculata, P. pendula, P. pennsylvanica, P. Puddum, P. serotina, P. sphaerocarpa, P. spinosa, P. subhirtella, P. undulata, P. virginiana, P. Persica, Cotoneaster affinis, C. bacillaris, C. buxifolia, C. Francheti, C. frigida, C. horizontalis, C. integerrima, C. microphylla, C. multiflora, C. panosa, C. thymaefolia, Exochorda Alberti, Kerria japonica, Neviusia alabamensis, Pygeum africanum, P. lati-*

folium, P. parviflorum, Spiraea Aruncus, S. japonica, S. Kneiffii, S. Lindleyana, S. prunifolia, S. sorbifolia, Rhodotypos kerrioides, Stranvaesia glaucescens, Indigofera galegoides, Vicia angustifolia, V. canadensis, V. hirsuta, V. macrocarpa, V. sativa, Corynocarpus laevigata, Schleicheria trijuga, Echinocarpus Sigun, Lucuma Bonplandia, L. mammosa, L. pomifera, Memecylon spec., *Ipomoea dissecta, I. sinuata, I. vitifolia, Gymnema latifolium, Sambucus nigra, Plectronia dicocca, Chardinia xeranthemoides, Xeranthemum annuum, X. cylindricum.*

Der Nachweis der Blausäure kann in der gewöhnlichen Weise durch die Berlinerblau-Reaktion erfolgen. Eine kleine Menge des Destillats wird mit ein paar Tropfen Natronlauge durchgeschüttelt, sodann werden einige Tropfen oxydhaltiger Eisenvitriollösung hinzugefügt und nach abermaligem kräftigem Durchschütteln wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach erfolgter Lösung des Eisenoxyduloxydniederschlags tritt bei Gegenwart von Blausäure der charakteristische blaue Niederschlag von Berlinerblau auf. Die Probe ist so genau, daß man mit ihr die geringsten Spuren von Blausäure nachweisen kann.

Zur schnellen Orientierung über den etwaigen Blausäuregehalt einer Pflanze läßt sich eine Beobachtung von Mirande[1]) verwerten, wonach aus Pflanzen, die komplexe Blausäureverbindungen enthalten, bei der Einwirkung von Anaestheticis Blausäure frei wird, die man am besten mit Natriumpikratpapier[2]), das durch Blausäure rot gefärbt wird, nachweist.

Über die quantitative Blausäurebestimmung vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Die Blausäure ist in den betreffenden Pflanzenteilen meist nicht frei, sondern in Form von Glucosiden enthalten, von denen das Amygdalin am häufigsten vorkommt.

Das Amygdalin ist in den Pflanzen von dem Enzym Emulsin begleitet, das bei Gegenwart von Wasser die Spaltung in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure bewirkt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5 \cdot CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6.$$

In neuerer Zeit hat man sich viel mit dem Amygdalin und seiner Hydrolyse durch Emulsin beschäftigt. Die ziemlich

[1]) Compt. rend. **149** (1909), 140.

[2]) Guignard, ibidem **142** (1906), 552.

komplizierten Verhältnisse können hier aber nicht besprochen werden, weshalb auf die Originalliteratur[1]) verwiesen wird.

Außer Amygdalin sind noch viele andere Glucoside bekannt, die alle bei der Hydrolyse Blausäure liefern, es sind: Corynocarpin, Dhurrin, Gynocardin, Laurocerasin, Linamarin (= Phaseolutanin ?), Lotusin, Manihotoxin, Prulaurasin, Sambunigrin und Vicianin.

Weitere in ätherischen Ölen vorkommende Nitrile sind die der Phenylessigsäure, der Phenylpropionsäure und der Vinylessigsäure.

Phenylessigsäurenitril, Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$, bildet nach A. W. Hofmann den Hauptbestandteil des Kapuzinerkressenöls[2]) sowie des Öles von *Lepidium sativum*[3]) und ist außerdem wahrscheinlich auch im Neroliöl enthalten.

Gadamer[4]) stellte später fest, daß Hofmanns Beobachtung für Kapuzinerkressenöl nur bedingt richtig ist. Der eigentliche Hauptbestandteil dieses Öles ist nämlich Benzylsenföl und nur bei unzweckmäßiger Arbeitsweise bildet sich das als Zersetzungsprodukt aufzufassende Phenylessigsäurenitril. (Näheres hierüber vgl. bei Kapuzinerkressenöl.)

Phenylessigsäurenitril siedet bei 231 bis 232° und hat bei 18° das spezifische Gewicht 1,0146. Durch Verseifen geht es in Phenylessigsäure (Smp. 77°) über.

Phenylpropionsäurenitril, $C_6H_5CH_2CH_2CN$, ist der wesentliche Bestandteil des Brunnenkressenöls (*Nasturtium officinale*)[5]).

---

[1]) Van Rijn, Die Glycoside, Berlin 1900; Walker, Journ. chem. Soc. **83** (1903), 472; Dakin, Journ. chem. Soc. **85** (1904), 1512; Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), 5; Caldwell u. Courtauld, Journ. chem. Soc. **91** (1907), 666, 671; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **26** (1907), 194, 198; Arch. der Pharm. **245** (1907), 638, 641; Feist, ibidem **246** (1908), 206, 509; Rosenthaler, ibidem 365; Auld, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 1251, 1276; Rosenthaler, Arch. der Pharm. **246** (1908), 710; Biochem. Zeitschr. **14** (1908), 238; **17** (1909), 257; Auld, Journ. chem. Soc. **95** (1909), 927; Feist, Arch. der Pharm. **247** (1909), 226, 542; Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VI. **29** (1909), 576; Tutin, Journ. chem. Soc. **95** (1909), 663; Walker u. Krieble, ibidem 1369, 1437.

[2]) Berl. Berichte **7** (1874), 518.

[3]) Ibidem 1293.

[4]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 111.

[5]) A. W. Hofmann, loc. cit. 520.

Es siedet bei 261° und läßt sich durch Alkali in die bei 47° schmelzende Phenylpropionsäure überführen.

Vinylessigsäure(Crotonsäure)nitril, Allylcyanid,

$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CN$,

ist stets spurenweise im Senföl enthalten, kann aber, besonders bei sorgloser Fabrikation, hierin auch in größerer Menge als Zersetzungsprodukt von Isothiocyanallyl auftreten. Da Cyanallyl sehr leicht ist ($d_{17,5^\circ}$ 0,835), so würde sich ein größerer Gehalt des Senföls an dieser Verbindung durch Abnahme des spezifischen Gewichts verraten.

Nitroverbindungen.

Nitrobenzol.

$C_6H_5NO_2$.

Diese unter dem Namen Mirbanöl bekannte Verbindung, die in gewaltigen Mengen, hauptsächlich für die Teerfarbenindustrie, hergestellt wird, spielt auch in der Parfümerie eine Rolle als billiges Ersatzmittel für Bittermandelöl. Die Beschaffenheit des Präparats ist von der Reinheit des angewandten Benzols abhängig; in der Parfümerie wird nur das sogenannte leichte Nitrobenzol (spez. Gew. 1,2) verwendet, das man, wenn notwendig, noch durch Destillation über Natriumhydroxyd von den letzten Verunreinigungen befreien kann.

Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, mit der Zeit dunkler werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol usw. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In der Kälte erstarrt es und schmilzt nach Linebarger[1]) wieder bei + 3,6°. Friswell[2]) gibt folgende Eigenschaften an:

Erstp. + 5°, Sdp. 209° (korr., 760 mm), $d_{4^\circ}^{1,5^\circ}$ (fest) 1,3440, $d_{4^\circ}^{3,8^\circ}$ (flüssig) 1,2220, $d_{4^\circ}^{13^\circ}$ 1,2116.

---

[1]) Americ. chem. Journ. 18 (1896), 437.

[2]) Journ. chem. Soc. 71 (1897), 1011.

An Handelspräparaten wurde von Schimmel & Co. gefunden:

Erstp. $+5,5^\circ$, Smp. $+5,6^\circ$, Sdp. 208 bis 209° (741 mm), d_{15° 1,20 bis 1,21, $\alpha_D \pm 0^\circ$, n_{D20° 1,552 bis 1,553, löslich in 1 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Ein gutes, zum Parfümieren von Seifen brauchbares Nitrobenzol muß „seifenecht" sein, d. h. beim Kochen mit 15-prozentiger Kalilauge darf es diese nicht färben. Eine Gelb- bis Braunfärbung der Kalilauge deutet auf die Gegenwart anderer Nitroprodukte (Nitrotoluol) hin. Zur Ausführung der Probe werden ca. 2 bis 3 ccm Nitrobenzol in einem weiten Reagensglas mit der gleichen bis doppelten Menge Kalilauge 1 bis 2 Minuten lang gekocht. Während des Kochens muß man gleichzeitig etwas schütteln, da die Flüssigkeit sonst leicht herausgeschleudert wird.

Um Nitrobenzol nachzuweisen reduziert man es mit Zinn und Salzsäure oder Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Anilin. Letzteres erkennt man leicht daran, daß seine wäßrige Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt wird, und daß die mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat einen dunkelgrünen bis schwarzen Niederschlag gibt, der sich in siedendem Wasser oder in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst. Die erstgenannte Reaktion ist empfindlicher.

Nitrobenzol ist ein starkes Gift; es sind Fälle bekannt, wo 20, ja sogar 7 bis 8 Tropfen den Tod verursachten[1]). Schon die Berührung der Haut mit Nitrobenzol kann gefährlich werden.

Künstlicher Moschus.

Der natürliche Moschus verdankt seinen Geruch einem zu etwa 0,5 bis 2% darin enthaltenen, Muskon genannten Keton, über dessen chemische Zusammensetzung bis jetzt nur soviel bekannt ist, daß ihm die Formel $C_{15}H_{28}O$ bezw. $C_{16}H_{30}O$ zukommt[2]). Muskon ist ein dickes, farbloses Öl, das in Wasser nur wenig, in Alkohol aber in jedem Verhältnis löslich ist. Es

---

[1]) Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Band II., S. 799. Stuttgart, 1906.

[2]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 73 (1906), 488; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 98.

hat einen kräftigen, höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der im konzentrierten Zustand etwas an den Duft trockner Tannennadeln erinnert und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt. Mit dem Jonon teilt es die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden, man ist daher immer nur kurze Zeit imstande den Moschusgeruch des Muskons wahrzunehmen. Es siedet bei 2 mm von 142 bis 143°, bei 752 mm von 327 bis 330°; im letzteren Falle scheint teilweise Zersetzung einzutreten. Von Derivaten des Muskons sind bekannt das Oxim, Nadeln vom Smp. 46°, und das Semicarbazon, das aus Alkohol in feinen, weißen, bei 133 bis 134° schmelzenden Prismen kristallisiert. Beide Derivate sind geruchlos, durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Semicarbazon wieder Muskon abgespalten.

Etwas ganz anderes ist nun das künstliche Präparat. Zwischen ihm und dem Naturprodukt besteht nur eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche, wie man sie häufiger beobachten kann, so z. B. zwischen Nitrobenzol und Bittermandelöl. Im einen wie im anderen Falle ist das Ersatzmittel chemisch völlig verschieden von dem betreffenden Naturprodukt und gibt daher auch den Geruch des letzteren nur bis zu einem gewissen Grade richtig wieder. Gegenwärtig befinden sich unter dem Namen „Künstlicher Moschus" eine ganze Reihe von Fabrikaten im Handel, die größtenteils hochnitrierte tert.-Butyltoluole, und tert.-Butylxylole sind oder zu diesen in naher Beziehung stehen. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die tertiäre Butylgruppe; treten an ihre Stelle andere Gruppen, so entstehen nur schwach oder garnicht nach Moschus riechende Körper[1]). Durch besonders starken Moschusgeruch zeichnen sich im allgemeinen die Verbindungen mit drei Nitrogruppen aus, auch kann unbeschadet der Geruchsstärke eine dieser Nitrogruppen durch die Cyangruppe, Aldehydgruppe, Halogen oder einen Säurerest vertreten sein; je nachdem eine derartige Gruppe eingetreten ist, spricht man von Cyanidmoschus, Aldehydmoschus, Halogenmoschus und Ketonmoschus. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sollen kurz beschrieben werden.

---

[1]) Vgl. hierzu Baur, Berl. Berichte **24** (1891), 2832; **31** (1898), 1344; Baur u. Bischler, ibidem **32** (1899), 3647.

Trinitro-tert.-butyltoluol, $C_6H \cdot CH_3C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$, hat insofern noch ein besonderes Interesse, als es die zuerst (unter dem Namen „Tonquinol“ und „Musc Baur“) in den Handel gebrachte moschusartig riechende Verbindung ist. Man erhält sie durch Kondensation von Isobutylchlorid und Toluol mittels Aluminiumchlorid und Nitrieren des Reaktionsproduktes. Bei der Kondensation findet eine Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe statt. Von Vorteil ist es, die Präparate vor dem Nitrieren sehr sorgfältig zu reinigen. Trinitrobutyltoluol kristallisert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Trinitro-tert.-butylxylol, $C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$, wird in gleicher Weise dargestellt wie das vorhergehende. Gelblich weiße Nadeln vom Smp. 110°.

Trinitro-tert.-butyläthylbenzol,

$$C_6H \cdot C_2H_5 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3,$$

soll sich in Alkohol leicht lösen und deshalb schwer kristallisiert zu erhalten sein.

Dinitro-tert.-butyljodxylol, $C_6J(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2$, resultiert beim Nitrieren von tert.-Butyljodxylol und bildet gelbe, bei 105° schmelzende Kristalle.

Dinitro-tert.-butylxylylcyanid, Cyanidmoschus,

$$C_6(CH_3)_2CN \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2.$$

Prismatische Kristalle vom Smp. 110°[1]).

Dinitro-tert.-butylxylylaldehyd, Aldehydmoschus,

$$C_6(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CHO,$$

löslich in Alkohol und Benzol, kristallisiert aus Ligroin in tafelförmigen, schwach gelben Kristallen vom Smp. 112°.

Ketonmoschus bildet sich durch Kondensieren des entsprechenden Säurechlorids mit tert.-Butyltoluol oder Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Nitrieren der entstehenden Kondensationsprodukte. Baur[2]) hat folgende dargestellt:

Dinitroaceto-tert.-butyltoluol, Methyldinitrobutyltolylketon, $C_6H \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$, breite Nadeln vom Smp. 131°.

---

[1]) Baur-Thurgau, Berl. Berichte **33** (1900), 2567.

[2]) Baur-Thurgau, Berl. Berichte **31** (1898), 1344.

Dinitroaceto-tert.-butylxylol,

$$C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3,$$

Smp. 136°, löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwieriger in Ligroin und 60-prozentiger Essigsäure.

Dinitrobutyryl-tert.-butylxylol,

$$C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_3H_7,$$

ist das Butyrylketon des Dinitro-tert.-butylxylols, Smp. 128°.

Dinitrovaleryl-tert.-butylxylol,

$$C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot C_4H_9,$$

bildet, aus Alkohol umkristallisiert, lange, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 151°.

Im Handel finden sich außer den genannten noch weitere moschusartig riechende Körper, außerdem dürften aber auch oft Gemische verschiedener Verbindungen vorkommen, wie u. a. daraus hervorzugehen scheint, daß sich manche Handelspräparate durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation in Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegen lassen.

Der künstliche Moschus löst sich nicht in Wasser und ist im allgemeinen auch nur schwer löslich in Alkohol. Als geeignetes Lösungsmittel zur Herstellung haltbarer, relativ konzentrierter Lösungen sind Cinnamein und Benzylbenzoat empfohlen worden. Nach Koehler[1]) nimmt letzteres von Moschus „Baur“ und Ketonmoschus bei gelindem Erwärmen bis zu 20% auf und hält sie selbst bei + 10° noch in Lösung; auch auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol tritt keine Ausscheidung ein. Mann[2]) will sogar mit Cinnamein 50-prozentige haltbare Lösungen erhalten haben. Nach Schimmel & Co.[3]) besitzen beide Lösungsmittel ziemlich dasselbe Lösungsvermögen, Benzylbenzoat eher noch ein etwas größeres als Cinnamein. Jedenfalls kommt es hierbei auch darauf an, was für ein Moschusprodukt zur Anwendung kommt.

Verfälscht wird der künstliche Moschus häufig mit Acetanilid, früher kamen sogar als „Moschus Baur“ Präparate in den Handel,

---

[1]) Pharm. Ztg. 49 (1904), 1083.

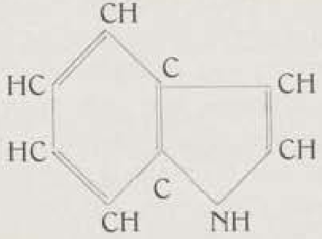
[2]) Seifensieder Ztg. u. Revue über die Harz-, Fett- u. Ölindustrie 32 (1905), 112; Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 123.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 124.

die nach eigener Angabe der Fabrikanten zu 90% aus Antifebrin bestanden. Auch Verfälschungen mit Zimtsäure sind beobachtet worden. Die genannten Zusätze können schon durch Behandeln mit heißem Wasser von dem darin unlöslichen Moschus getrennt werden, andere werden sich durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol zu erkennen geben, in dem, wie gesagt, die künstlichen Moschusprodukte ziemlich schwer löslich sind. Antifebrin kann durch die Isonitril- und Essigsäurereaktion charakterisiert werden.

Amidoverbindungen.

Indol.



Indol, dessen Vorkommen im tierischen Organismus als Produkt der Darmverdauung schon seit langem bekannt ist und das man auch längst künstlich herzustellen vermag, ist erst neuerdings im Pflanzenreich beobachtet worden und zwar zuerst von Hesse[1]) als Bestandteil des Jasminblütenöls. Später wurde es noch im Neroliöl sowie im Stammholz von *Celtis reticulosa*[2]) gefunden. Auch in den Blumen von *Caladium*-Arten, *Murraya exotica* und *Visnea Mocanera* hat man Indol nachweisen können, aber nur durch seine Farbreaktion.

Indol bildet glänzende, weiße Blättchen, die sich aber unter dem Einfluß von Licht und Luft sehr bald dunkel färben. Der Smp. liegt bei 52°, der Sdp. bei 253 bis 254° (korr.). Es löst

[1]) Berl. Berichte **32** (1899), 2612.

[2]) Herter, Journ. biol. Chem. 5 (1909), 489. Nach Apotheker Ztg. **24** (1909), 885.

sich leicht in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das gewöhnliche Handelsprodukt hat einen äußerst widerwärtigen, fäkalartigen Geruch; erst nach sorgfältiger Reinigung erhält man ein Präparat, dessen Geruch nicht gerade unangenehm ist und besonders in der Verdünnung blumigen Charakter zeigt.

Lösungen von Oxalsäure[1]) oder von p-Dimethylaminobenzaldehyd[2]) werden von Indol rot gefärbt.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Indol mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumbisulfit entsteht ein Hydrosulfonsäurederivat, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, aus weißen, seideglänzenden Blättchen besteht[3]).

Zur Isolierung des Indols ist das Pikrat (lange, rote, stark glänzende Nadeln) am meisten geeignet. Hesse[4]) gibt für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols folgende Vorschrift:

Das rohe Blütenöl wird mit ca. 10 % Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus der sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat abscheidet, wird ein großer Überschuß von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem größten Teil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, kristallinischer, je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger rot gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodalösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destilliert. Man erhält dadurch das gesamte, im Blütenöl befindliche Indol in fast reinem Zustande.

---

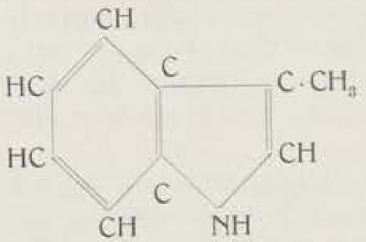
[1]) Borzi. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei 13 (1904), 372; Verschaffelt, Rec. trav. bot. Néerland. 1 (1904). Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 121.

[2]) Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906), 15; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908, Ref. Bull. Soc. chim. IV, 5 (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 142 und Oktober 1909, 213.

[3]) Hesse, loc. cit. 2615.

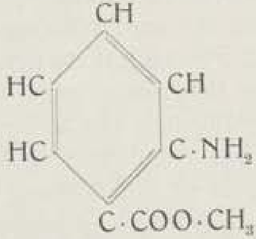
[4]) Loc. cit. 2612.

Skatol.



Skatol (β-Methylindol) ist nur im Zibet und im Holz von *Celtis reticulosa*, sowie in einem aus Deutsch-Ostafrika stammenden Holze[1]) nachgewiesen worden. Es bildet weiße, bei 95° schmelzende und bei 265 bis 266° siedende Blättchen von starkem Fäkalgeruch. Das Chlorhydrat, $2C_9H_9N \cdot HCl$, schmilzt bei 167 bis 168°, die Pikrinsäureverbindung kristallisiert aus Benzol in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Smp. 172 bis 173°[2]). Die Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd wird durch Skatol blau gefärbt[3]). Skatol findet, ebenso wie Indol, Verwendung bei der Herstellung künstlicher Blumengerüche.

Anthranilsäuremethylester.



Zu den basischen Bestandteilen ätherischer Öle zählt der Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1895 von Walbaum im Neroliöl entdeckt und später im Tuberosenöl, Champacablütenöl (?), Ylang-Ylangöl, spanischen Orangenblütenöl, süßen Pomeranzenschalenöl, westindischen Limettöl (?), Bergamottblätteröl, Jasminblütenöl und Gardeniaöl nachgewiesen wurde.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 80.

[2]) Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

[3]) Weehuizen, Pharm. Weekblad **45** (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. **47** (1906), 25; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908; Ref. Bull. Soc. chim. IV. **5** (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober, April **1909**, 142; Oktober **1909**, 213.

Nach dem Geruch zu schließen, müssen auch die Blüten von *Lathyrus odorata, Robinia Pseudo-Acacia, Philadelphus Coronarius* und von verschiedenen Äpfelsorten den Ester enthalten. Synthetisch läßt er sich leicht gewinnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Anthranilsäure.

Anthranilsäuremethylester bildet große, flächenreiche Kristalle, die in festem Zustande und in Lösung, besonders in alkoholischer, prachtvoll blau fluoreszieren. Einmal geschmolzen, bleibt er selbst bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig. Der Geruch des unverdünnten Esters ist nicht sehr lieblich, aber ganz charakteristisch; im verdünnten Zustande erinnert er an den Duft der Orangenblüte. Die Konstanten der aus Neroliöl isolierten Verbindung sind:

Erstp. 24°, Smp. 24 bis 25°, Sdp. 132° (14 mm), $d_{15°}$ 1,168 (überschmolzen)[1].

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich löslich in Wasser und flüchtig mit Wasserdampf.

Von Derivaten sind zu nennen das Pikrat, gelbe Nadeln vom Smp. 103,5 bis 104°[2]), sowie das Thiophenylketotetrahydrochinazolin, das sich quantitativ beim Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100 bis 120° bildet. Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, sehr schwer in Alkohol, schmilzt oberhalb 300° und sublimiert schon bei 160 bis 170°.

Aus den ätherischen Ölen läßt sich der Ester leicht isolieren durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein in der Kälte auskristallisierendes Sulfat entsteht, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Soda wieder zerlegt werden kann[3]).

Hesse und Zeitschel[4]) benutzen dieses Sulfat zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäureesters, indem sie folgendermaßen verfahren:

Ca. 25 g des betreffenden Öles werden in 2 bis 3 Teilen trocknem Äther gelöst, die Lösung wird in einer Kältemischung auf

[1]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 59 (1899), 352.

[2]) Freundler, Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 882. Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden 105 bis 106°.

[3]) Walbaum, loc. cit.

[4]) Berl. Berichte 34 (1901), 296.

mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumen Äther zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trocknem Äther ausgewaschen, sodann wird er in Wasser, event. unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst und, ohne vorher zu filtrieren[1]), mit Halbnormal-Kalilauge titriert. Werden bei Anwendung von s g Öl a ccm Lauge verbraucht, so ist der Prozentgehalt des ersteren an Anthranilsäuremethylester

$$\frac{a \cdot 3{,}775}{s}.$$

Die Lösung wird nun mit überschüssiger Halbnormal-Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nicht zur Verseifung gebrauchte Lauge wird mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert. Der Prozentgehalt an Ester berechnet sich aus der Formel:

$$\frac{b \cdot 7{,}55}{s},$$

wo b die zur Verseifung gebrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge bedeutet. a muß doppelt so groß sein wie b.

Bei dieser Methode werden neben Anthranilsäuremethylester auch andere basische Verbindungen (Methylanthranilsäuremethylester) mitbestimmt. Zur Vermeidung dessen hat E. Erdmann[2]) ein anderes Verfahren vorgeschlagen, bei dem er die Eigenschaft des Anthranilsäuremethylesters verwertet, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden. Der Ester wird aus dem ätherischen Öl mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung mit einer 5-prozentigen Natriumnitritlösung diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von β-Naphthol (0,5 g β-Naphthol in 0,5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlensaurem Natron gelöst) titriert. Der dabei entstehende Farbstoff fällt unlöslich aus, und durch Tüpfelproben läßt sich der Endpunkt der Reaktion genau erkennen. Nach Hesse und Zeitschel[3]) hat das Erd-

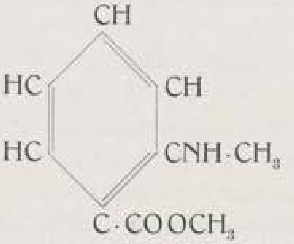
[1]) Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 246. Anm.

[2]) Berl. Berichte 35 (1902), 24.

[3]) Ibidem 2355.

mannsche Verfahren den Nachteil, daß die Isolierung des Esters aus dem Öl nicht quantitativ ist. Um befriedigende Resultate zu erhalten, ist der Ester in der oben geschilderten Weise als Sulfat abzuscheiden, im übrigen kann man dann nach der einen oder anderen Methode verfahren. Will man Anthranilsäuremethylester neben Methylanthranilsäuremethylester bestimmen, so empfiehlt es sich beide Verfahren zu kombinieren.

Methylanthranilsäuremethylester.



Methylanthranilsäuremethylester findet sich im Mandarinen- und Mandarinenblätteröl und vielleicht auch im Rautenöl. Ebenso wie Anthranilsäuremethylester zeigt Methylanthranilsäuremethylester sowohl unverdünnt als auch in Lösungen blaue Fluoreszenz. Die Konstanten des aus dem Mandarinenöl isolierten Körpers sind:

Smp. 18,5° bis 19,5°, Sdp. 130 bis 131° (13 mm), $d_{15°}$ 1,120[1]).

An einem synthetischen Produkt mit 98 % Ester ermittelten Schimmel & Co.:

Erstp. 17,8°, Smp. 18°, $d_{20°}$ 1,1238, $\alpha_D \pm 0°$, $n_{D20°}$ 1,57963, löslich in 10 Vol. 70- und in 3 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Außer durch seine Konstanten kann man den Ester noch durch die Verseifungsprodukte charakterisieren. Die Methylanthranilsäure kristallisiert aus Alkohol in weißen, prismatischen Kristallen, die bei 179° schmelzen und in Lösung blau fluoreszieren.

Sulfide.

Von Sulfiden tritt Schwefelwasserstoff, H_2S, häufig bei der Destillation von Samen auf, so z. B. bei der Verarbeitung von Anis und besonders von Kümmel. Im Öl des schwarzen Senfs sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, CS_2, enthalten. Beide Produkte entstehen wohl infolge von Zersetzungsprozessen.

[1]) Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 136.

Ferner ist Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, Sdp. 37°, im amerikanischen Pfefferminzöl und im Réunion- wie im afrikanischen Geraniumöl[1]) aufgefunden worden. Spuren eines Merkaptans hat man im Bärlauchöl (von *Allium ursinum*) beobachtet, während den Hauptbestandteil dieses Öles Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$, (Sdp. 101°; d 0,9125) und dessen höhere Schwefelungsstufen ausmachen. Weitere ungesättigte Sulfide und Polysulfide, darunter wahrscheinlich Allyldisulfid, $(C_3H_5)_2S_2$, und Allylpropyldisulfid, $C_3H_5 \cdot C_3H_7 \cdot S_2$, kommen neben anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Knoblauch-, Zwiebel- und Asantöl vor.

Alle diese Verbindungen sind durch einen höchst widerwärtigen, anhaftenden Geruch ausgezeichnet. Sie sollen in den Pflanzen zum Teil in glucosidartiger Bindung vorhanden sein.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auf eine von Hartwich[2]) veröffentlichte Zusammenstellung von Pflanzen, bei denen das Vorkommen von schwefelhaltigen ätherischen Ölen nachgewiesen oder aus dem Geruch anzunehmen ist.

Senföle.

Eine besondere Gruppe bilden die durch ihren scharfen Geruch ausgezeichneten Ester der Isothiocyansäure, die allgemein als Senföle bezeichnet werden; ihr typischer Repräsentant ist das gewöhnliche Allylsenföl, das hier gleich an erster Stelle besprochen werden soll.

Isothiocyanallyl.

$$CSN \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2.$$

Isothiocyanallyl, Allylsenföl oder schlechthin Senföl genannt, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Senfsamen und ist außerdem aus folgenden Pflanzen isoliert worden: *Alliaria officinalis*, *Capsella Bursa pastoris*, *Cardamine*- und *Sisymbrium*-Arten, *Cochlearia Armoracia* und *Thlaspi arvense*.

Das Senföl kommt im Senfsamen und den übrigen hier genannten Pflanzen nicht frei vor, sondern in Form eines Sinigrin genannten Glucosids (myronsaures Kali), das durch die Wirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Glucose und Kaliumbisulfat gespalten wird:

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = CSNC_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4.$$

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 50.

[2]) Apotheker Ztg. 17 (1902), 339.

Neben dieser Reaktion finden noch andere statt, die die Ursache für zwei im natürlichen Senföl nie ganz fehlende Substanzen, Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff, sind.

Oberhalb 70° wird das Myrosin zerstört und dadurch unwirksam; bei einer Einwirkungstemperatur von 0° bilden sich neben Allylsenföl auch Spuren des isomeren Rhodanallyls $CNSC_3H_5$[1]). Von Interesse ist auch eine von Guignard[2]) gemachte Beobachtung, wonach aus Sinigrin enthaltenden Pflanzen unter dem Einfluß von Quecksilberdampf, Schwefelkohlenstoff oder Anaestheticis Senföl frei wird.

Auf chemischem Wege gewinnt man das Senföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium oder auch durch trockne Destillation letzterer Verbindung mit einer äquivalenten Menge eines allylschwefelsauren Salzes. Durch den Einfluß der Wärme findet eine Umlagerung der Rhodangruppe in die Isothiocyangruppe statt.

Isothiocyanallyl ist ein farbloses, mit der Zeit gelblich werdendes, optisch inaktives Öl von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend, die Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Es löst sich in etwa 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols und ist mit 90-prozentigem Alkohol in jedem Verhältnis klar mischbar, ebenso mit Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Sdp. 150,7° (728,9 mm), $d_{10{,}1°}$ 1,0173[3]).

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. an im Großbetrieb hergestellten, synthetischen Präparaten sind die Eigenschaften des Allylsenföles:

Sdp. in der Hauptsache 151 bis 153° (760 mm), 30,2° (5 mm), $d_{15°}$ 1,020 bis 1,025, $n_{D20°}$ 1,527 bis 1,530.

Beim Mischen kleiner Mengen Senföl mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxysulfid[4]) und schwefliger Säure[5]) schwefelsaures Allylamin, $C_3H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$, das als klare, wenig

[1]) E. Schmidt, Berl. Berichte **10** (1877), 187.

[2]) Compt. rend. **149** (1909), 91.

[3]) Kopp, Liebigs Annalen **98** (1856), 375.

[4]) A. W. Hofmann, Berl. Berichte **1** (1868), 182.

[5]) Flückiger, Arch. der Pharm. **196** (1871), 214.

gefärbte, unter Umständen erstarrende Flüssigkeit im Reagensrohr zurückbleibt. Als ungesättigte Verbindung addiert Senföl Brom unter Bildung eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Dibromids $CSN \cdot C_3H_5Br_2$.

Das zum Nachweis des Senföls geeignetste Derivat ist der Allylthioharnstoff (Thiosinamin), $CS\langle{}^{NHC_3H_5}_{NH_2}$, rhombische, bei 74° schmelzende Prismen, die einen schwach lauchartigen Geruch und Geschmack besitzen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich beim Versetzen von Senföl mit überschüssigem Ammoniak und etwas Alkohol; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Über die quantitative Bestimmung von Senföl vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle".

Am Licht färbt sich Senföl nach und nach rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehender Körper in Form einer dünnen Haut abscheidet.

Durch längere Berührung mit Wasser oder mit Schwermetallen, wie Kupfer, Silber, Zinn, Quecksilber, tritt Zersetzung des Senföls unter Bildung von Cyanallyl ein; die Metalle vereinigen sich mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Sulfiden. Auch mit Äthylalkohol setzt sich Senföl allmählich zu halbgeschwefeltem Allylurethan um:

$$CSN \cdot C_3H_5 + C_2H_5OH = CS\begin{cases} NHC_3H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}.$$

Hierin ist die Ursache zu suchen, weshalb Senfspiritus mit der Zeit an Wirkung verliert.

Woher der im Senföl (auch im künstlichen Öle) stets anzutreffende Schwefelkohlenstoff stammt, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Zwar bildet sich, wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht[1]) bei einstündigem Kochen von Senföl mit Wasser am Rückflußkühler kein Schwefelkohlenstoff, wohl aber tritt dieser Körper neben Kohlensäure in nachweisbaren Mengen auf, wenn Wasser mit Senföl im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck, auf 100 bis 105° mehrere Stunden lang erhitzt wird. Man kann an-

[1]) Gadamer, Arch. der Pharm. 235 (1897), 53.

nehmen, daß das Senföl im Momente des Entstehens reaktionsfähiger ist, und daß das Wasser unter den gegebenen Verhältnissen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung veranlaßt.

$$2 CSNC_3H_5 + 2 H_2O = 2 C_3H_5NH_2 + CO_2 + CS_2.$$

Schwefelkohlenstoff bildet sich auch bei gewöhnlicher Tempebei längerer Berührung von Wasser mit Senföl.

Außer diesem Hauptvertreter der Senföle sind noch einige andere zu nennen, die hier nur kurz beschrieben werden sollen.

Isothiocyanpropenyl, $CSN \cdot CH:CH \cdot CH_3$, soll nach Pomeranz[1]) in kleinen Mengen im Senföl vorkommen. Für das künstliche Öl glaubt er das dadurch bewiesen zu haben, daß bei der Oxydation neben viel Ameisensäure auch etwas Essigsäure entstanden war.

Sekundäres Butylsenföl, $CSN \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, das Isothiocyanat des sekundären Butylalkohols, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Löffelkrautöles (*Cochlearia officinalis*) und konnte außerdem aus dem Kraut von *Cardamine amara* abgeschieden werden. Auch dieses Senföl kommt nicht fertig gebildet in den Pflanzen vor, sondern in Form eines Glucocochlearin genannten Glucosids[2]).

Sek.-Butylsenföl ist eine optisch aktive, farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch des Cochleariaöls.

Sdp. 159,5°, $d_{12°}$ 0,944[3]).

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° bildet sich der optisch aktive, bei 135 bis 136° schmelzende Thioharnstoff. In alkoholischer Lösung verliert das Öl allmählich seine ursprüngliche Schärfe, wahrscheinlich, ebenso wie Allylsenföl, infolge Bildung eines halbgeschwefelten Urethans.

Das im Handel befindliche, sogenannte „künstliche Löffelkrautöl" ist Isobutylsenföl, $CSN \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$, und daher mit jenem nicht identisch. Es siedet bei 162° und liefert einen bei 93,5° schmelzenden Sulfoharnstoff.

Crotonylsenföl, $CSN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$, ist, gleichfalls in Form eines Glucosids, in den Rapssamen (*Brassica Napus*)

---

[1]) Liebigs Annalen **351** (1907), 354.

[2]) Ter Meulen, Recueil des trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1255.

[3]) A. W. Hofmann, Berl. Berichte **7** (1874), 513.

enthalten[1]). Es wird in Freiheit gesetzt, wenn man diese mit dem an Myrosin besonders reichen weißen Senf einmaischt und der Wasserdampfdestillation unterwirft. Ter Meulen[2]) gelang es, das von ihm Gluconapin genannte Glucosid in allerdings nicht ganz reiner Form abzuscheiden.

Crotonylsenföl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Meerrettig und Allylsenföl erinnert. Sdp. 174° unter geringer Zersetzung; $d_{4°}^{11°}$ 0,933. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man den bei 64° schmelzenden, in feinen Nadeln kristallisierenden Thioharnstoff.

Auf die Gegenwart von Crotonylsenföl im Raps wurde man zuerst dadurch aufmerksam, daß Rapskuchen bei Tieren Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Mit den von Hofmann[3]) und von Charon[4]) künstlich dargestellten Crotonylsenfölen ist das der Rapssamen nicht identisch, sondern nur isomer.

Benzylsenföl, $CSN \cdot CH_2C_6H_5$, entsteht bei der fermentativen Spaltung des in der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) enthaltenen Glucosids Glucotropaeolin, $C_{14}H_{18}KNS_2O_9 + xH_2O$, das sehr wahrscheinlich auch in der gewöhnlichen Kresse (*Lepidium sativum*) vorkommt[5]). Es hat einen scharfen Kressengeruch und bildet mit Ammoniak einen bei 162° schmelzenden Thioharnstoff.

Phenyläthylsenföl, $CSN \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5$, bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöls. Rettigartig riechende Flüssigkeit; Smp. des Sulfoharnstoffs 137°.

p-Oxybenzylsenföl, $C_6H_4 \cdot OH^{(1)} \cdot CH_2NCS^{(4)}$. Das im weißen Senf vorkommende Glucosid Sinalbin, $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$, liefert bei der Einwirkung von Myrosin neben d-Glucose und Sinapinbisulfat ein Senföl obiger Zusammensetzung. Dieses Sinalbinsenföl verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur spurenweise, daher hat mit Wasser angeriebener weißer Senf zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos.

---

[1]) Sjollema, Recueil des trav. chim. des P.-B. **20** (1901), 237. Nach Chem. Zentralbl. **1901**, II. 299.

[2]) Recueil des trav. chim. des P.-B. **24** (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. **1905**, II. 1255.

[3]) Berl. Berichte **7** (1874), 514.

[4]) Annal. Chim. Physiol. VII. **17**, 262. Nach Chem. Zentralbl. **1901**, II. 300.

[5]) Gadamer, Arch. der Pharm. **237** (1899), 510; Berl. Berichte **32** (1899), 2338.

Die Prüfung der ätherischen Öle.

Um Wiederholungen bei den einzelnen Ölen, die im zweiten Bande dieses Werkes beschrieben sind, zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, die allgemein angewandten Methoden der Untersuchung und die häufigsten Verfälschungsmittel in einem besonderen Abschnitt kurz zu besprechen.

Die Verfälschung der ätherischen Öle, die so alt wie die Fabrikation selbst sein dürfte, hatte anfangs eine gewisse Berechtigung, da bei den unvollkommenen technischen Einrichtungen früherer Zeiten häufig Zusätze von fettem Öl, Terpentinöl oder Alkohol notwendig waren, um den Pflanzen das riechende Prinzip zu entziehen. Später behielt man diese Beimischungen noch bei, als man bereits gelernt hatte, die reinen Öle darzustellen.

Noch vor vierzig Jahren war es beispielsweise üblich, Coriander unter Zusatz von Pomeranzenöl zu destillieren und das Destillat als Corianderöl in den Handel zu bringen. Da man jetzt ohne Schwierigkeiten reines Corianderöl herstellen kann, so müßte ein mit Pomeranzenöl gewonnenes Produkt als verfälscht und sein Verkauf unter Verschweigung der Beimischung als Betrug angesehen werden.

Die Verfälschung braucht nicht immer durch Zusatz eines minderwertigen Körpers zu geschehen, sie besteht auch manchmal darin, daß einem Öle der wertvollere Bestandteil teilweise entzogen wird. Es ist im Effekt ganz dasselbe, ob einem Kümmelöl vom spezifischen Gewicht 0,910 soviel Carvon entnommen wird, daß ein Öl vom spezifischen Gewicht 0,890 übrig bleibt, oder ob durch Zusatz von Limonen zu demselben Öle das gleiche Resultat erzielt wird.

Finden die Verfälschungen selbst meist ihre hinreichende Erklärung in der Einträglichkeit und dem pekuniären Vorteil

für den Fälscher, so ist doch nicht zu leugnen, daß häufig auch die Verständnislosigkeit des Konsumenten und vor allem die Sucht, möglichst billig zu kaufen, Schuld an der schlechten Beschaffenheit manches Öles ist. Nicht selten mag der Produzent dadurch zum Fälschen veranlaßt worden sein, daß er für reine Ware zu angemessenem Preise keine Käufer fand, während sein fälschender Konkurrent bei billigeren Preisen ein lukratives Geschäft machen konnte.

Die Hauptursache für die große Verbreitung, die die Verfälschung der ätherischen Öle zeitweise gefunden hat, ist darin zu suchen, daß ihre Entdeckung in früherer Zeit meist sehr schwierig, oft aber ganz unmöglich war.

In der Erkennung von Verfälschungen sind, dank der Entwicklung der Terpenchemie in den letzten fünfundzwanzig Jahren, große Fortschritte zu verzeichnen. Man ist heute imstande, bei den meisten ätherischen Ölen, auf Grund der Kenntnis ihrer Zusammensetzung, nicht nur die verfälschten von den reinen zu unterscheiden, sondern auch deren Qualität zu beurteilen. Dies geschieht durch Ermittlung der Menge des wesentlichsten oder wichtigsten Bestandteils. Man bestimmt daher bei Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainöl und anderen den Gehalt an Estern; beim Thymianöl, Nelkenöl, Pimentöl, Bayöl und dem Spanisch-Hopfenöl ermittelt man den Phenolgehalt, beim Cassiaöl und Lemongrasöl die Menge des Aldehyds, beim Kümmelöl die Menge des Carvons. Beim Sandelholzöl zeigt die Analyse, wieviel Santalol, beim Palmarosaöl, wieviel Geraniol das Öl enthält. Die Qualität findet bei den genannten Ölen in dem Prozentgehalt an wirksamen Körpern, wie Estern, Phenolen, Aldehyden, Ketonen und Alkoholen, ihren zahlengemäßen Ausdruck.

Bei einer zweiten Klasse von Ölen, deren Zusammensetzung ebenfalls genügend bekannt ist, ist eine Qualitäts- oder Gehaltsbestimmung noch nicht möglich. Es liegt dies einesteils daran, daß der Wert nicht durch einen einzigen Bestandteil, sondern durch das Zusammenwirken mehrerer bedingt wird, andernteils an der Unvollkommenheit der chemischen Untersuchungsmethoden.

Man ist bei diesen Ölen in der Regel allein auf die Feststellung der normalen Beschaffenheit und des Fehlens häufig gebrauchter Verfälschungsmittel angewiesen. Solche Öle sind

Citronenöl, Pomeranzenöl, Rosmarinöl und Spiköl, die man besonders auf Terpentinöl zu untersuchen pflegt.

Die unvollständige Kenntnis der Zusammensetzung und die Mangelhaftigkeit der Prüfungsweisen lassen bei vielen Ölen heute noch keine auf rationeller chemischer Grundlage beruhenden Untersuchungen zu. Die ganze Prüfung besteht bei dieser Klasse von Ölen in der Ermittelung der physikalischen Konstanten. Da bei allen häufiger gebrauchten Ölen durch jahrelange Beobachtungen für das spezifische Gewicht, das Drehungsvermögen, die Löslichkeit usw. Durchschnitts- und Grenzzahlen festgestellt sind, so machen Abweichungen von diesen den Untersucher auf Verfälschungen aufmerksam.

Das physikalische Verhalten ist überhaupt sehr geeignet, fremde Zusätze schnell anzuzeigen; deshalb sollte bei der Untersuchung ätherischer Öle, ganz gleichgültig, ob diese praktischen oder wissenschaftlichen Zwecken dient, stets mit der Feststellung der physikalischen Eigenschaften begonnen werden. Hierauf wendet man die speziellen Methoden, wie Verseifung, Acetylierung, Aldehyd- und Phenolbestimmung an und prüft endlich, wenn es angezeigt erscheint, auf Terpentinöl, fettes Öl, Alkohol oder Petroleum.

Selbstverständlich muß, wenn die praktische Verwertung eines Öls in Frage kommt, gleichzeitig mit der physikalischen und chemischen Untersuchung, die Prüfung des Geruchs[1]) und des Geschmacks erfolgen, denn diese sind ja gerade die Eigenschaften, wegen derer die ätherischen Öle in der Parfümerie, in der Seifen- und Nahrungsmittelindustrie, in der Bonbon- und Likörfabrikation und in der Medizin Verwendung finden.

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei auf die interessanten Arbeiten von H. Zwaardemaker hingewiesen. Wir nennen die folgenden: Die Physiologie des Geruchs (Leipzig 1895), Die Riechkraft von Lösungen differenter Konzentration (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtlg. **1900**, 415), Die Kompensation von Geruchsempfindungen (ibidem **1900**, 423), Geruch (Ergebnisse der Physiologie **1** (1902), 896), Riechen und schmecken (Arch. f. Anatomie und Physiologie, Physiol. Abtlg. **1903**, 120; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 111), Präzisions-Olfaktometrie (Arch. f. Laryngologie Bd. **15**, Heft 2; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 109), Geschmack (Ergebnisse der Physiologie **2**, 2 (1903), 699), Eine bis jetzt unbekannt gebliebene Eigenschaft des Geruchssinnes (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiol. Abtlg. **1904**, 43; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 113), Die Empfindung der Geruchlosigkeit (Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium 5. Reihe IV, II, 376; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 111),

Notwendig, oder doch sehr wünschenswert ist es, eine Probe echten, tadellos destillierten Öles zum Vergleich zu haben. Man bringt je einige Tropfen des echten und des zu prüfenden Öls auf Streifen von Filtrierpapier und vergleicht sie, indem man abwechselnd an beiden riecht. Diese Riechprobe wiederholt man, nachdem der größte Teil des Öls sich verflüchtigt hat, und kann auf diese Weise sowohl leichtflüchtige wie schwerflüchtige fremde Zusätze erkennen.

Leider vermögen wir unserer Geruchs- und Geschmacksempfindung durch die Sprache nur einen sehr unvollkommenen Ausdruck zu verleihen; außerdem sind Geruchs- und Geschmacksvermögen rein subjektive und dazu bei den einzelnen Individuen noch verschieden ausgebildete Fähigkeiten. Die mit dem Geruchs- und Geschmackssinn gemachten Wahrnehmungen lassen sich nicht wie andere Beobachtungen durch Ziffern ausdrücken oder vergleichen. Es kann daher eine Verfälschung durch den Geruch zwar subjektiv erkannt, aber nicht objektiv bewiesen werden. Eine gute Nase ist bei der Prüfung trotzdem von großem Werte, da sie oft die Untersuchung in kürzester Zeit auf den richtigen Weg leitet.

Schlecht destillierte (mit Brenz- oder Blasengeruch behaftete) oder nachlässig aufbewahrte, sonst aber unverfälschte Öle sind meistens ausschließlich durch den Geruch, seltener durch die anderen Untersuchungsweisen als solche zu erkennen.

Die Feststellung der physikalischen Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht. Wegen seiner leichten Bestimmbarkeit ist das spezifische Gewicht die bei den ätherischen Ölen am häufigsten ermittelte und deshalb am besten gekannte Eigen-

Odorimetrie von prozentischen Lösungen und von Systemen im heterogenen Gleichgewicht (Untersuchungen aus dem physiologischen Laboratorium 5. Reihe IV, II, 387; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 109), Über die Proportionen der Geruchskompensation (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, Physiolog. Abtlg. **1907**, 59; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 178), Die vektorielle Darstellung eines Systems von Geruchskompensationen (Arch. f. Anatomie u. Physiologie, **1908**, 51; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 166). Vgl. auch E. Erdmann, Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe (Zeitschr. f. angew. Chem. **1900**, 103) und J. van der Hoeven Leonhard, Riechschärfen und Farbsinnabweichungen (Die Umschau **12** (1908), 367; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1908**, 166.)

schaft. Selbst bei den selteneren und wenig untersuchten Ölen finden sich meist Angaben über ihre Dichte. Da ferner von den gebräuchlicheren Ölen die zulässigen Maximal- und Minimalzahlen feststehen, so gehört die Bestimmung des spezifischen Gewichts zu den wichtigsten und dabei bequemsten Untersuchungen. Das spezifische Gewicht eines Öles ist innerhalb gewisser Grenzen veränderlich und abhängig, außer von dem Alter, von der Destillationsart, sowie der Herkunft und dem Reifezustande des verarbeiteten Pflanzenmaterials. Die Größe der Schwankungen ist bei den einzelnen Ölen so verschieden, daß sich darüber keine allgemeinen Regeln aufstellen lassen. Beim normalen Bergamottöl liegt z. B. das spezifische Gewicht zwischen 0,881 und 0,886. Die Differenz zwischen der größten und der geringsten Dichte beträgt also hier nur fünf Stellen in der dritten Dezimale. In der Regel liegen aber die Grenzzahlen bedeutend weiter auseinander.

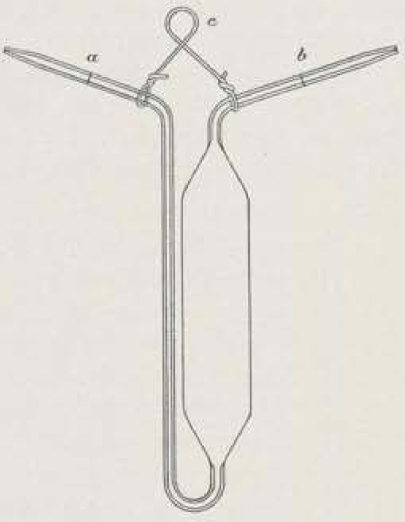


Fig. 66.

Die meisten Öle sind leichter, einige jedoch auch schwerer als Wasser, besonders solche, die größere Mengen sauerstoffhaltiger Bestandteile der aromatischen Reihe enthalten (z. B. Wintergrünöl, Nelkenöl, Sassafrasöl). Das niedrigste spezifische Gewicht von allen ätherischen Ölen hat das Öl von *Pinus Sabiniana* mit 0,6962, das höchste Wintergrünöl mit 1,188.

Die Bestimmung geschieht zweckmäßig mit einer Senkwage nach Mohr oder Westphal[1]), da die mit diesem Instrument erzielte Genauigkeit bei richtiger Handhabung hinreichend ist. Die damit erhaltenen Werte sind bis auf die dritte Dezimale zuverlässig. Bei genaueren Untersuchungen, oder wenn nur kleine Mengen eines Öls zur Verfügung stehen, bedient man sich mit

[1]) Besonders zu empfehlen ist die zweiachsige Senkwage mit stählernen Angriffspunkten von F. Sartorius in Göttingen.

Vorteil der Pyknometer, von denen besonders die von Sprengel (Fig. 66) oder die von Ostwald (Fig. 67) angegebene Form empfohlen werden kann. Aus praktischen Gründen ist es ratsam, die kapillaren Rohre beiderseits mit Marken (a und b) zu versehen und etwas aufwärts zu biegen, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist. Zum Aufhängen an die Wage dient der Platindraht c. Zum Verschließen der Kapillaren kann man aufgeschliffene Glashütchen (d, e) benutzen. Die Pyknometer verdienen den Vorzug auch bei dickflüssigen Ölen, in denen die Senkkörper der Wagen nicht genügend leicht beweglich sind, um genaue Resultate zu ermöglichen. Die Kapillaren der Pyknometer müssen dann natürlich verhältnismäßig weit sein, da sonst das Füllen und

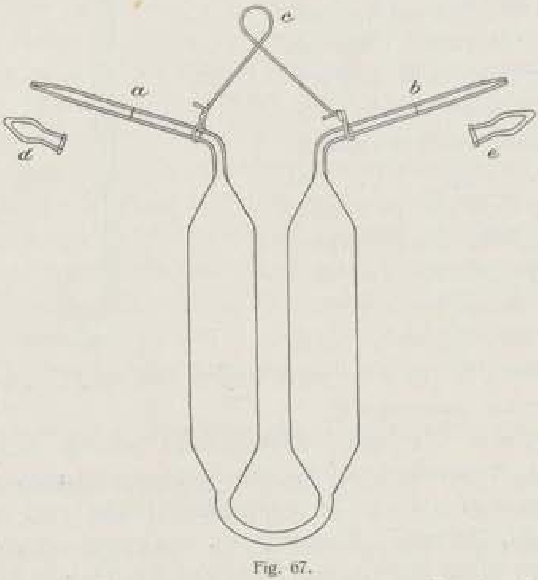


Fig. 67.

Entleeren mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts muß man, außer dem Gewicht des vollkommen trocknen, leeren Pyknometers, seinen „Wasserwert" kennen. Hierzu bringt man das mit destilliertem Wasser gefüllte Pyknometer in ein Wasserbad von bestimmter Temperatur (gewöhnlich + 15° C), läßt es darin etwa eine Viertelstunde bis es die Temperatur des Wasserbades vollständig angenommen hat, stellt in der Zwischenzeit durch Hinzufügen oder Herausnehmen von Wasser auf beide Marken ein und ermittelt sodann das genaue

Gewicht. Diese beiden Werte, die hier P_1 (Gewicht des Pyknometers) und P_2 (Gewicht des mit Wasser gefüllten Pyknometers) genannt sein mögen, werden ein für allemal für das betreffende Pyknometer festgestellt; $P_2 - P_1$ ist der Wasserwert W des Pyknometers. Will man nun das spezifische Gewicht eines Öles ermitteln, so hat man nur nötig, das mit diesem gefüllte Pyknometer zu wägen. Das Temperieren und Einstellen geschieht in derselben Weise wie soeben beschrieben. Hat das mit Öl gefüllte Pyknometer ein Gewicht von P_3, so ist das spezifische Gewicht des Öles

$$s = \frac{P_3 - P_1}{W}.$$

Zum bequemen Einsaugen und Ausblasen des Öles dient ein auf eine der Kapillaren passend aufgeschliffenes Röhrchen von der in Fig. 68 abgebildeten Form. Bei dickflüssigen Ölen wird das Einfüllen und Entleeren durch Erwärmen erleichtert.

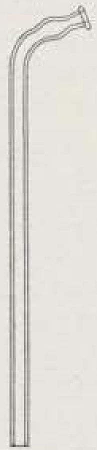


Fig. 68.

Das spezifische Gewicht ist natürlich von der Temperatur abhängig. Für die Bestimmung wählt man aus Zweckmäßigkeitsgründen gewöhnlich + 15° C. und bezieht die Werte auch auf Wasser von dieser Temperatur[1]). Nach diesem Prinzip sind die in Deutschland gebräuchlichen Instrumente geeicht, so beispielsweise die Wagen von Mohr und Westphal. Nur bei den Ölen, die bei + 15° zu dickflüssig oder ganz oder teilweise erstarrt sind, bestimmt man die Dichte bei einem entsprechend höheren Wärmegrade, bezieht sie aber trotzdem auf Wasser von 15°, so daß die erwähnten Instrumente ohne weiteres auch zur Ermittlung des spezifischen Gewichts bei anderen Temperaturen benutzt werden können.

Wie Versuche[2]) ergeben haben, ändert sich das spezifische Gewicht der ätherischen Öle bei Zugrundelegung von Wasser von 15° um 0,0007 bis 0,0008 pro Grad Celsius, also im Durchschnitt um 0,00075. Unter Zuhilfenahme dieses Faktors kann man das spezifische Gewicht leicht auf jede gewünschte Temperatur

[1]) In diesem Buche gelten, wenn nichts anderes bemerkt ist, die Angaben des spezifischen Gewichts für eine Temperatur von + 15° C., bezogen auf Wasser von 15°.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1905**, 86.

umrechnen. War die Beobachtungstemperatur höher, so sind pro Temperaturgrad 0,00075 zu dem gefundenen spezifischen Gewicht hinzuzuzählen, war sie niedriger, so ist der entsprechende Wert in Abzug zu bringen.

In ähnlicher Weise kann man sich helfen, wenn die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten spezifischen Gewichte nicht auf Wasser von 15°, sondern auf Wasser der gleichen Temperatur bezogen sind wie das Öl. In diesem Falle beträgt der durchschnittliche Unterschied nach den Feststellungen von Schreiner und Downer[1]) zwischen 15 und 25° 0,00064 pro Temperaturgrad.

Selbstverständlich können die durch Umrechnung erhaltenen Werte nur auf annähernde Richtigkeit Anspruch machen; für genaue Bestimmungen ist es unerläßlich, das spezifische Gewicht bei der betreffenden Temperatur zu nehmen.

Optisches Drehungsvermögen. Das optische Drehungsvermögen ist eine so charakteristische Eigenschaft der meisten ätherischen Öle, daß seine Bestimmung bei der Prüfung niemals unterlassen werden sollte. Besonders geeignet hierzu ist der Halbschatten-Polarisationsapparat nach Lippich[2]), mit zweiteiligem Polarisator. Die beste Kreisteilung für den vorliegenden Zweck ist die in Grade und Minuten und zwar derart, daß die Teilung vom Nullpunkt beiderseits bis 180° geht. Läßt die dunkle Farbe eines Öls die Beobachtung im 100 mm langen Rohre, welches man gewöhnlich benutzt, nicht zu, so verwendet man ein solches von 50 oder von 20 mm Länge und rechnet die so erhaltenen Werte durch Multiplikation mit 2 oder mit 5 auf 100 mm Rohrlänge um. Inaktive Substanzen prüft man, wenn es ihre Farbe zuläßt, in Rohren von 200 mm Länge, um auch kleine Ablenkungen noch scharf erkennen zu können. Wenn keine besondere Temperaturangabe gemacht ist, so ist Zimmertemperatur gemeint. Im allgemeinen ist es nämlich nicht nötig, wenn auch wünschenswert, die Ablesung bei einer bestimmten

---

[1]) Pharm. Archives 4 (1901), 165. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 73.

[2]) In bezug auf die Handhabung des Polarisationsapparates muß auf das bekannte Werk von H. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", II. Aufl., Braunschweig 1898, verwiesen werden.

Temperatur vorzunehmen, da die natürlichen Schwankungen im Drehungsvermögen eines Öles meist beträchtlich größer sind als die Unterschiede, die durch Temperaturschwankungen innerhalb weniger Grade hervorgerufen werden. Ausnahmen hiervon machen Citronen- und Pomeranzenöl, bei denen schon geringe Temperaturänderungen die Drehung verhältnismäßig stark beeinflussen. Es ist, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, notwendig, bei diesen beiden Ölen den Drehungswinkel bei $+20^{\circ}$ zu bestimmen oder auf diese Temperatur umzurechnen. Näheres hierüber findet sich bei der Beschreibung dieser Öle im speziellen Teile.

Im folgenden ist mit α_D der im 100 mm langen Rohre bei Natriumlicht direkt abgelesene Drehungswinkel, mit $[\alpha]_D$ das nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

berechnete spezifische Drehungsvermögen bezeichnet, wobei l die Rohrlänge in Dezimetern und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ausdrückt.

Feste Substanzen sind zur Bestimmung der Drehung in einer inaktiven Flüssigkeit zu lösen. Die Berechnung kann auf verschiedene Weise erfolgen, je nachdem man auf die Konzentration c (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung) oder den Prozentgehalt p (d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung) Bezug nimmt; im letzteren Falle muß man auch das spezifische Gewicht der Lösung (d) kennen. Dreht die Lösung α Grad, so ist die spezifische Drehung des betreffenden Körpers:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Die aus Lösungen abgeleitete spezifische Drehung ist bei den meisten Substanzen nicht ganz konstant, sondern ändert sich mit der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur[1]). Es ist daher notwendig, mit der spezifischen Drehung hierüber Näheres anzugeben, also beispielsweise zu schreiben: $[\alpha]_{D\,20^{\circ}} + 10^{\circ}$ in 43,5-prozentiger alkoholischer Lösung.

[1]) Über den Einfluß der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen vgl. Landolt, Liebigs Annalen **189** (1877), 311; Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. **9** (1892), 701.

Brechungsvermögen. Zur Prüfung der ätherischen Öle ist verschiedentlich die Bestimmung des Brechungsindex n_D empfohlen worden. Bekanntlich bestehen zwischen chemischer Konstitution und Brechungsvermögen gewisse Beziehungen, und aus der Größe des Brechungsindex lassen sich in vielen Fällen Schlüsse auf die Anzahl und die Lagerung der doppelten Bindungen ziehen. Um brauchbare Resultate zu erhalten, sind aber chemisch einheitliche und besonders sorgfältig gereinigte Körper notwendig. Da die Brechungskoeffizienten der Bestandteile der ätherischen Öle im großen und ganzen nur wenig voneinander verschieden sind, so sind sie bei den Ölen zum Nachweis von Verfälschungen lange nicht so gut geeignet wie andere Konstanten. So beeinflußt beispielsweise ein Zusatz von Terpentinöl das Brechungsvermögen des Citronenöls nur sehr wenig, verändert aber das Drehungsvermögen ganz bedeutend[1]).

Trotzdem wird der Brechungsindex in vereinzelten Fällen eine wertvolle Ergänzung der übrigen Konstanten bilden können, sodaß seine Bestimmung nicht grundsätzlich zu unterbleiben braucht. Bei Besprechung der Öle werden wir auch in vielen Fällen auf diese Konstante Rücksicht nehmen und Grenzwerte angeben.

Sehr empfehlenswert für die Bestimmung ist das Pulfrichsche Refraktometer. Die Beobachtung geschieht bei Natriumlicht.

Die Änderungen, die der Brechungsindex mit der Temperatur erleidet, sind bei den einzelnen Ölen etwas verschieden und betragen im Durchschnitt etwa 0,00035[2]) pro Temperaturgrad. Sie sind insofern bemerkenswert, als der Brechungsindex ätherischer Öle innerhalb ziemlich enger Grenzen schwankt, nämlich zwischen 1,43 (Rautenöl, Cognacöl) und 1,61 (Cassiaöl). Es ist daher bei der Bestimmung genau auf die Temperatur zu achten. Gewöhnlich beobachtet man bei 20°, nur da, wo es die Konsistenz eines Öles nicht zuläßt, wie z. B. bei Rosenöl, wählt man eine höhere Temperatur; $n_{D20°}$ bedeutet also Brechungsindex für Natriumlicht bei 20° C. Eine Umrechnung mit Hilfe des oben angegebenen Faktors gibt nur annähernde Werte und ist für genaue Bestimmungen unzulässig.

---

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 50.

[2]) Nach Beobachtungen von Schimmel & Co.

Mit dem Alter des Öles nimmt der Brechungsindex infolge der Bildung von Oxydations- resp. Polymerisationsprodukten zu, nur ausnahmsweise, wie z. B. beim Anethol[1]), wird er niedriger.

Erwähnt seien hier noch das spezifische und das molekulare Brechungsvermögen, obgleich sie nur für chemisch einheitliche Körper in Betracht kommen.

Das spezifische Brechungsvermögen oder die Brechungskonstante wird ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$ [2])

in der d das spezifische Gewicht ist, das bei derselben Temperatur ermittelt wurde wie der Brechungsindex. Durch Multiplikation des spezifischen Brechungsvermögens mit dem Molekulargewicht erhält man das molekulare Brechungsvermögen oder die Molekularrefraktion.

Erstarrungspunkt. Bei einzelnen Ölen, nämlich beim Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Rautenöl, gibt der Erstarrungspunkt einen guten Anhalt für die Beurteilung der Qualität. Bei den ersten drei Ölen zeigt ein hoher Erstarrungspunkt einen großen Gehalt an Anethol, bei Rautenöl einen solchen an Methylnonylketon an.

Der Schmelzpunkt ist auch vereinzelt für die Bewertung der genannten Öle empfohlen worden, er eignet sich hierzu aber weniger, weil diese Öle ja keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge sind und daher nicht scharf und plötzlich durch die ganze Masse schmelzen, sondern zunächst erweichen und erst bei weiterem Erhitzen allmählich in eine klare Flüssigkeit übergehen. Die Folge davon ist natürlich, daß sich kein bestimmter Punkt, sondern nur ein Temperaturintervall angeben läßt, bei dem das betreffende Öl schmilzt. Der Erstarrungspunkt ist demgegenüber scharf und gut zu beobachten.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes kann sehr gut in dem bekannten Beckmannschen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt

[1]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

[2]) Die obige Formel ist von Lorenz und Lorentz aufgestellt worden, die ältere, Gladstonesche Formel $\frac{n-1}{d}$ gibt nicht immer konstante Werte.

werden. Einige kleine Abänderungen machen ihn für unseren Zweck besonders geeignet. Sie bestehen hauptsächlich in der Beseitigung der die Übersicht über den Quecksilberfaden des Thermometers beeinträchtigenden Korkverbindungen. Der im Laboratorium von Schimmel & Co.[1]) benutzte Apparat hat die aus Fig. 69 ersichtliche Form. Das Batterieglas *A* dient zur Aufnahme der Kühlflüssigkeit oder des Kältegemisches. Das in dem Metalldeckel hängende Glasrohr *B* bildet einen Luftmantel um das Gefrierrohr *C* und verhindert das vorzeitige Erstarren des zu prüfenden Öles. Das Gefrierrohr *C* ist oben weiter und wird an der Stelle enger, wo es auf dem Rande des Rohres *B* aufliegt. Zur Fixierung von *C* sind im Rohre *B*, ca. 5 cm unter seinem oberen Ende, drei nach innen gerichtete Glaseinstülpungen angebracht. Das in halbe Grade eingeteilte Thermometer wird in einer Metallscheibe durch drei Federn, in denen es sich leicht verschieben läßt, festgehalten.

¼ der wirklichen Größe.

Fig. 69.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man das Batterieglas, je nach dem gewünschten Grade der Abkühlung, mit kaltem Wasser und Eisstückchen oder auch nur mit zerkleinertem Eis; nur ausnahmsweise wird es nötig sein, eine aus Eis und Kochsalz hergestellte Kältemischung anzuwenden. Dann gießt man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Öle, daß es etwa 5 cm hoch darin steht, und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Öl vor Erschütterungen, die ein vorzeitiges Erstarren[2]) hervorbringen könnten, zu schützen. Ist das Öl genügend unterkühlt, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 49.

[2]) Ein zu frühes Erstarren findet häufig dann statt, wenn das Öl nicht ganz klar filtriert ist, da suspendierte Staubpartikel die Veranlassung dazu geben können.

an der Gefäßwand die Kristallisation einzuleiten. Sollte das nicht gelingen, so bringt man ein Kriställchen von erstarrtem Öl oder etwas festes Anethol oder Methylnonylketon in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Öles nennt.

Eine genügende Unterkühlung des Öles ist erforderlich, weil das Erstarren sonst zu langsam vor sich geht und die Beobachtung dadurch erschwert wird. Anderseits dürfen die Öle aber auch nicht zu stark unterkühlt werden, da die Resultate sonst zu niedrig ausfallen. Praktisch brauchbare Werte erhält man, wenn man um etwa 5° unterkühlt. Anzuraten ist, stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, um die verschiedenen Qualitäten der einzelnen Öle von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus beurteilen zu können. Schimmel & Co. unterkühlen folgendermaßen:

Anethol	auf	+ 16°
Anisöl	„	+ 12°
Sternanisöl	„	+ 10°
Fenchelöl	„	+ 3°.

Unter Umständen wird es angezeigt sein, direkt anzugeben, bis auf welchen Temperaturgrad das Öl abgekühlt worden ist.

Es mag noch erwähnt sein, daß man auch bei Rosenöl von einem Erstarrungspunkt spricht, hierunter aber die Temperatur versteht, bei der es Paraffinkristalle abzuscheiden beginnt, wenn es langsam abgekühlt wird.

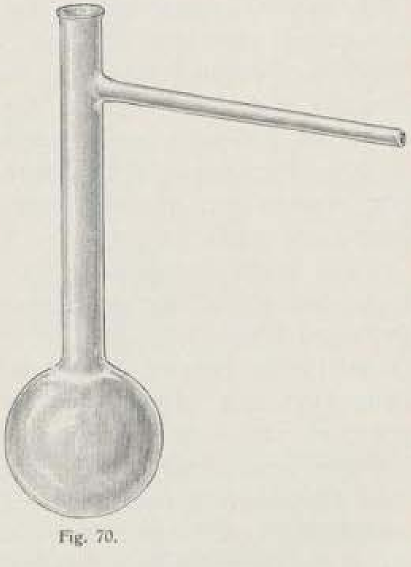


Fig. 70.

Siedeverhalten und fraktionierte Destillation. Da die ätherischen Öle Gemenge verschieden siedender Substanzen sind, so kann von dem Siedepunkt eines ätherischen Öls, wie das häufig geschieht, streng genommen nicht gesprochen werden.

Man redet daher richtiger von einer Siedetemperatur und bezeichnet damit das Temperaturintervall, innerhalb dessen das Öl bei der einmaligen Destillation aus einem gewöhnlichen Siedekölbchen mit genügend weitem seitlichen Rohr (Fig. 70 S. 583), ohne Anwendung einer Fraktioniervorrichtung übergeht. Von größter Wichtigkeit ist hierbei, daß der ganze in Betracht kommende Quecksilberfaden vom Dampf der Flüssigkeit umspült ist, ein Umstand, der häufig vernachlässigt wird, was zu fehlerhaften Resultaten führt. Man befestige das Thermometer stets derart, daß sich der betreffende Siedepunktsgrad wenig oberhalb des Abflußrohres befindet, doch ist natürlich darauf zu achten, daß die Quecksilberkugel nicht etwa in die Kugel des Kolbens oder gar in die Flüssigkeit hineinragt. Um letztere Übelstände zu vermeiden, benutzt man zweckmäßig Thermometer mit verkürzter Skala.

Von großer Bedeutung ist weiterhin das Tempo der Destillation, das man am besten so einrichtet, daß in der Minute 40 bis höchstens 60 Tropfen fallen. Bei zu schneller Destillation findet, besonders, wenn das seitliche Abflußrohr nicht die genügende Weite hat, durch Drosselung des Dampfes eine Erhöhung des Druckes und ein Ansteigen der Temperatur statt. Die Folge davon ist, daß man den betreffenden Siedepunkt zu hoch findet.

Zur Vermeidung des lästigen „Stoßens“ der Siedeflüssigkeit gibt man in den Kolben einige Bimsstein- oder Tonstückchen, oder auch etwas Talcum.

Die bloße Bestimmung der Siedetemperatur ist in erster Linie für einheitliche Verbindungen von Bedeutung, bei der Prüfung ätherischer Öle wird dagegen eine fraktionierte Destillation bessere Dienste leisten, wobei die einzelnen Fraktionen getrennt aufgefangen, ihrer Menge nach bestimmt und eventuell näher untersucht werden.

Die von verschiedenen Beobachtern gemachten Angaben über die innerhalb bestimmter Grade überdestillierenden Mengen desselben Öls stimmen selten überein, weil die Resultate sowohl durch die Form des Siedekolbens als auch durch die Destillationsgeschwindigkeit und den Barometerstand stark beeinflusst werden. Deshalb ist es notwendig, bei der Untersuchung von gewissen Fraktionen einzelner Öle Kölbchen von bestimmten Dimensionen zu benutzen und eine bestimmte Destillationsgeschwindigkeit

einzuhalten. Zur Prüfung von Citronenöl, Rosmarinöl und Spiköl werden von Schimmel & Co. Ladenburgsche Kölbchen in der in Fig. 71 angegebenen Größe angewandt[1]). Bei den genannten Ölen destilliert man von 50 ccm 5 ccm in der Weise über, daß in der Sekunde etwa 1 Tropfen fällt, und prüft das Destillat im Polarisationsapparat, wie es bei den einzelnen Ölen näher beschrieben ist.

Sollen aus einem Öl einzelne Bestandteile isoliert werden, so muß die fraktionierte Destillation häufig wiederholt werden, wobei man zweckmäßig einen der bekannten Fraktionieraufsätze anwendet. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Zersetzungen, oberhalb 200° siedende Anteile im Vakuum zu fraktionieren. Ester enthaltende Öle sind vor dem Fraktionieren zu verseifen, da die sich beim Sieden leicht abspaltenden Säuren die Fraktionierung stören und verändernd auf die Bestandteile des Öls einwirken können.

Löslichkeit. Die ätherischen Öle sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, wie absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich. Die Hervorhebung dieser gemeinsamen Eigenschaft ist bei der Beschreibung der einzelnen Öle unterblieben. Eine Erscheinung, die manchmal fälschlich für eine unvollständige Löslichkeit angesehen wird, sei hier erwähnt. Es ist die beim Mischen einiger Öle mit Petroläther, Paraffinöl[2]) oder Schwefelkohlenstoff zu beobachtende Trübung,

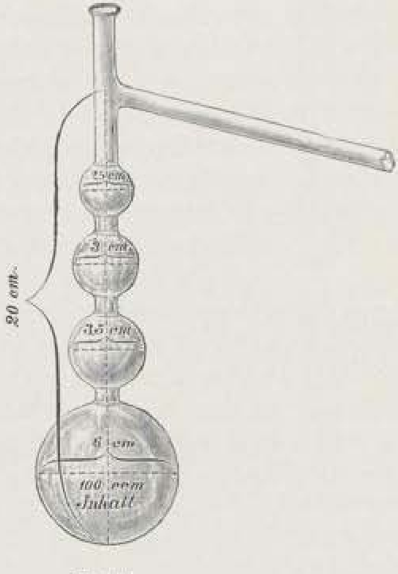


Fig. 71.

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 46.

[2]) Eine Ausnahme macht Zimtaldehyd, der in Petroläther und in Paraffinöl so gut wie unlöslich ist. Infolgedessen lösen sich auch Cassiaöl und Ceylon-Zimtöl nur schwer resp. unvollständig in den genannten Medien.

die von dem geringen Wassergehalt, den die Öle von ihrer Darstellung her besitzen, veranlaßt wird. Je sauerstoffreicher ein Öl ist, desto mehr Wasser vermag es zu lösen und desto stärker trübt es sich mit Petroläther[1]). Die Trübung tritt nicht ein, wenn man das Öl vorher mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig getrocknet hat.

Obwohl sich alle Öle in absolutem Alkohol leicht lösen, ist nur ein Teil in verdünntem Alkohol vollständig löslich. Für die letztere Kategorie wird diese Eigenschaft zu einem praktischen und schnellen Prüfungsmittel. Das schwerlösliche Terpentinöl ist z. B. auf diese Weise in den in 70-prozentigem[2]) Alkohol löslichen Ölen nachweisbar. Die Löslichkeitsbestimmung ist sehr einfach. Man bringt in ein graduiertes Zylinderchen (Fig. 72) $^1/_2$ bis 1 ccm des zu prüfenden Öls und setzt von dem Alkohol in kleinen Portionen so lange unter kräftigem Umschütteln hinzu, bis Lösung erfolgt. Löst sich ein unter normalen Verhältnissen lösliches Öl nicht, so kann man manchmal aus der Art der Trübung und der Ausscheidung des nicht löslichen Teils Schlüsse auf die Verfälschung ziehen. Petroleum schwimmt beispielsweise oben auf dem 70-prozentigen Alkohol, während sich fettes Öl in Tropfen am Boden absetzt.

Fig. 72.

Zur Prüfung ätherischer Öle dienen Alkohole der verschiedensten Stärken. In der nachstehenden Tabelle sind die bisher in Anwendung gekommenen aufgeführt mit gleichzeitiger Angabe der für $\frac{15°}{15°}$ gültigen spezifischen Gewichte[3]).

30 Volumprozente	$d_{15°}^{15°}$ 0,9656
40	0,9521
50	0,9347
56	0,9226
60	0,9139
62	0,9094

[1]) Mischt man ein sauerstoffreiches Öl, wie Bergamottöl, mit einem terpenreichen, wie Terpentinöl oder Pomeranzenöl, so trübt sich die Mischung durch Wasserausscheidung.

[2]) Die Angaben beziehen sich in diesem Buche stets auf Volumprozente.

[3]) Nach K. Windisch, Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. Berlin, 1893.

65 Volumprozente	$d_{15°}^{15°}$	0,9025
68		0,8953
69		0,8928
70		0,8904
80		0,8642
82		0,8586
85		0,8499
90		0,8343
95		0,8165
98		0,8040

Um das Vorrätighalten von Alkoholen verschiedener Stärke zu umgehen, hat Dowzard[1]) ein anderes Prüfungsverfahren vorgeschlagen, das sich zwar nicht eingeführt hat, das aber immerhin erwähnenswert ist. Danach werden genau 5 ccm Öl in 10 ccm absoluten Alkohols ($d_{15,5°}$ 0,799) gelöst und zur Lösung aus einer Bürette unter Umschwenken tropfenweise so viel Wasser hinzugelassen, bis dauernde Trübung erfolgt. Die Anzahl der hierzu verbrauchten ccm Wasser wird mit 100 multipliziert, das Produkt ist die Löslichkeitszahl („solubility value"). Bei Bergamottöl ermittelte Dowzard zwischen 220 und 290.

Von demselben Autor ist auch die Bestimmung der **Viskosität**[2]) als Prüfungsmethode für ätherische Öle in Vorschlag gebracht worden, sie hat sich aber hier nicht bewährt und hat daher nie praktischen Wert erlangt.

Chemische Prüfungsmethoden.

Die rationelle Prüfung eines ätherischen Öls auf chemischem Wege ist nur dann möglich, wenn seine Zusammensetzung oder doch wenigstens seine Hauptbestandteile bekannt sind. Die chemische Untersuchung muß möglichst darauf gerichtet sein, die als wertvoll erkannten Komponenten zu isolieren und quantitativ zu bestimmen. Die Prüfungsmethoden haben sich also der Analyse des Öls anzupassen. Wäre diese eigentlich selbstverständliche Voraussetzung schon früher allgemein anerkannt gewesen, so wären wohl jene Untersuchungsmethoden, die man als quanti-

[1]) Chemist and Druggist 53 (1898), 749.

[2]) Chemist and Druggist 57 (1900), 169. Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 26.

tative Reaktionen bezeichnet, wie beispielsweise die Jodabsorption, oder die Maumenésche Schwefelsäureprobe, die bei den fetten Ölen gute Resultate geliefert hatten, nicht ohne weiteres auf die ätherischen Öle übertragen worden.

Die fetten Öle sind eine Gruppe chemisch nahe verwandter Körper; sie sind Glyceride der Fettsäure- und Ölsäurereihe. Die Bestandteile der ätherischen Öle hingegen rekrutieren sich aus den verschiedensten Körperklassen. Unter ihnen finden sich Terpene, Sesquiterpene, Paraffine, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Phenole, Äther, Oxyde und Ester. Kann es deshalb Wunder nehmen, wenn die bei den fetten Ölen brauchbaren Prüfungsweisen bei den ätherischen Ölen versagen? Oder hat es Sinn, die fetten und ätherischen Öle denselben Reaktionen zu unterwerfen, nur weil sie die gemeinsame Bezeichnung „Öle" führen?

Die Anwendung der Hüblschen Jodadditionsmethode auf die ätherischen Öle ist von Barenthin[1]), Kremel[2]), Williams[3]), Davies[4]) und Snow[5]) empfohlen worden. Durch Gegenüberstellung der von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Resultate konnte es Cripps[6]) nicht schwer fallen, die gänzliche Unbrauchbarkeit dieser Methode darzutun. Daran ändert der Umstand wenig, daß immer wieder vereinzelte Analytiker für die Methode eintreten[7]).

Die Verwendung von Brom an Stelle des Jods wurde zuerst von Levallois[8]) und später von Klimont[9]) vorgeschlagen. Sie ist neuerdings wieder von Vaubel[10]), sowie von Moßler[11])

---

[1]) Arch. der Pharm. **224** (1886), 848.

[2]) Pharm. Post **21** (1888), 789, 821.

[3]) Chem. News **60** (1889), 175.

[4]) Pharmaceutical Journal III. **19** (1889), 821.

[5]) Pharmaceutical Journal III. **20** (1889), 4.

[6]) Chem. News **60** (1889), 236.

[7]) Sanglé-Ferrière u. Cuniasse, Journ. de Pharm. et Chim. II. **17** (1903), 169; Bericht von Schimmel & Co. April **1903**, 83; F. Hudson-Cox u. W. H. Simmons, Analyst **29** (1904), 175; Pharmaceutical Journal **72** (1904), 861; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 81; Worstall, Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 302; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 87; Harvey, Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 413; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1904**, 88.

[8]) Compt. rend. **99** (1884), 977.

[9]) Chem. Ztg. **18** (1894), 641.

[10]) Zeitschr. f. öff. Chem. **11** (1905), 429; Chem. Zentralbl. **1906**, I. 199; Bericht von Schimmel & Co. April **1906**, 69.

[11]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. **45** (1907), 223, 235, 251, 267, 283, 299; Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 118.

empfohlen worden, doch ist sie schon deswegen von sehr problematischem Wert, weil man bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung ätherischer Öle oft kein Urteil darüber haben wird, mit welchen Verbindungen das Brom eigentlich reagiert. Sie wird daher bestenfalls ein Notbehelf bleiben.

Nach der Maumenéschen Probe wird das zu untersuchende fette Öl in einem bestimmten Verhältnis mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und die dabei stattfindende Temperaturerhöhung gemessen. Ihre Anwendung auf ätherische Öle ist von Williams[1]), sowie von Duyk[2]) befürwortet worden, sie hat aber in die Praxis ebensowenig Eingang gefunden wie die vorhergenannten.

In dieselbe Kategorie wie diese Methoden gehören auch die vielfach empfohlenen Farbreaktionen, die darin bestehen, daß beim Zusammenbringen von irgend einem chemischen Agens, meist Schwefelsäure oder Salpetersäure, mit einem ätherischen Öle irgend eine Färbung hervorgerufen wird, die in den seltensten Fällen auf einen bestimmten chemischen Vorgang zurückzuführen ist. Da die entstehenden Farbnuancen schwer zu beschreiben sind, häufig ineinander übergehen und daher leicht Veranlassung zu Irrtümern geben können, so sind die Farbreaktionen im allgemeinen als unbrauchbar zu bezeichnen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß in dem einen oder anderen speziellen Falle eine Farbreaktion bei der Erkennung von Verfälschungen gute Dienste leisten kann, besonders dann, wenn es sich um die Charakterisierung gewisser, aus den Ölen abgeschiedener Einzelbestandteile (z. B. Cadinen, Sylvestren) handelt. Als beweisend ist sie aber allein niemals anzusehen.

Außer den aufgezählten Prüfungsweisen sind im Laufe der Zeit noch viele andere vorgeschlagen worden, die aber ebensowenig wie jene eine praktische Bedeutung erlangt haben. Es sollen hier nur solche Methoden besprochen werden, die sich bei der Untersuchung ätherischer Öle wirklich bewährt haben.

Die Verseifung. Durch die wissenschaftliche Untersuchung ist festgestellt worden, daß die ätherischen Öle vielfach esterartige Verbindungen enthalten, deren Komponenten Alkohole,

---

[1]) Chem. News 61 (1890), 64.

[2]) Bull. de l'Académie roy. de médec. de Belgique. 1897.

gewöhnlich der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{20}O$, einerseits und Säureradikale der Fettsäurereihe anderseits sind.

Die fast ausnahmslos wohlriechenden Ester sind häufig als die wichtigsten Bestandteile der Öle zu betrachten. So ist das Linalylacetat der Träger des Geruchs im Bergamottöl; derselbe Ester findet sich auch im Lavendelöl und kommt neben anderen Verbindungen auch im Petitgrainöl vor.

Die in verschiedenen Fichtennadelölen aufgefundenen Ester des Borneols sind an der Bildung des Fichtenaromas wesentlich beteiligt. Menthylacetat wird in den Pfefferminzölen angetroffen und der Geranylester der Tiglinsäure in den verschiedenen Geraniumölen.

Die quantitative Bestimmung der Ester ist für die Beurteilung der Öle immer wertvoll, selbst dann, wenn die Ester für den Geruch von nur untergeordneter Bedeutung sind. Viel wichtiger aber und geradezu die einzige rationelle Methode zur Qualitätsprüfung ist die Bestimmung in den Fällen, wo die Ester die Träger des charakteristischen Geruchs sind, wie beim Bergamottöl und beim Lavendelöl. Die Bestimmung geschieht nach der Methode der quantitativen Verseifung, wie sie bei der Analyse der Fette schon lange angewandt wird. Ihre Anwendung auf die ätherischen Öle ist zuerst von A. Kremel[1]) angeregt worden. Praktische Bedeutung erlangte dieser Vorschlag erst, als man durch die wissenschaftliche Forschung die Natur der verseifbaren Verbindungen kennen gelernt hatte.

Kremel unterscheidet Säurezahl (S. Z.), Esterzahl (E. Z.) und Verseifungszahl (V. Z.). Die Säurezahl drückt aus, wieviel mg KOH notwendig sind, um die in 1 g enthaltene Menge freier Säure zu neutralisieren. Die Esterzahl gibt das zur Verseifung des in 1 g Öl enthaltenen Esters verbrauchte Kali in Milligrammen an. Die Verseifungszahl ist die Summe von Säurezahl und Esterzahl. Die ätherischen Öle enthalten mit wenigen Ausnahmen, wie z. B. Geraniumöl und Vetiveröl, nur sehr geringe Mengen freier Säure, nur alte, zum Teil verdorbene Öle pflegen etwas höhere Säurezahlen aufzuweisen. Es ist anzuraten, bei der Prüfung der Öle nicht einfach die Verseifungs-

---

[1]) Pharm. Post 21 (1888), 789, 821.

zahl festzustellen, sondern Säurezahl und Esterzahl getrennt zu bestimmen, da es vorgekommen ist, daß den Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts Säuren zugesetzt waren.

Es sei erwähnt, daß in allen Ölen, die Aldehyde enthalten, die Esterbestimmung durch Verseifung nicht ausgeführt werden kann, da dabei ein durch die Zersetzung der Aldehyde bedingter, mit der Dauer der Einwirkung steigender Mehrverbrauch von Alkali stattfindet, der aber keine Auskunft über die Menge des zerstörten Aldehyds gibt.

Fehler in der Bestimmung treten auch bei Gegenwart von Phenolen ein, die deshalb vor der Verseifung durch Ausschütteln mit verdünnter (3- bis 5-prozentiger) wäßriger Lauge zu entfernen sind, wenn man nicht in solchen Fällen überhaupt auf die Feststellung des Estergehalts verzichten will.

Fig. 73.

Die Verseifung führt man in einem 100 ccm haltenden weithalsigen Kölbchen aus Kaliglas aus (Fig. 73). Ein etwa 1 m langes, durch einen durchbohrten Stopfen gestecktes Glasrohr dient als Rückflußkühler. In ein solches Kölbchen wiegt man 1,5 bis 2 g Öl auf 1 cg genau ab, verdünnt mit ungefähr der doppelten Menge säurefreien, starken Alkohols und neutralisiert nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung vorsichtig mit Halbnormal-Kalilauge. Die Reaktion ist beendet, sobald die auftretende Rotfärbung beim Umschwenken des Gefäßes nicht sofort wieder verschwindet; eine später wieder eintretende Entfärbung rührt daher, daß das überschüssige Alkali verseifend auf den Ester einwirkt. Nach dem Abstumpfen der Säure, wozu oft nur 2 bis 3 Tropfen Halbnormal-Kalilauge nötig sind, fügt man 10 ccm oder auch mehr[1]) Lauge hinzu, erhitzt das

[1]) In den meisten Fällen genügen 10 ccm, nur bei Ölen mit hohem Estergehalt (Römisch Kamillenöl, Wintergrünöl) muß man 20 bis 30 ccm Lauge nehmen, um einen genügenden Überschuß davon zu haben, worauf sehr zu achten ist. Aus dem gleichen Grunde nehme man auch bei unbekannten Ölen wenigstens 20 ccm Lauge zur Verseifung. Bei reinen Estern ist je nach der Größe des Moleküls und der Anzahl der Carboxylgruppen noch mehr erforderlich, z. B. zur Verseifung von 2 g Methylformiat 67 ccm Halbnormal-Kalilauge.

Kölbchen, nach Zugabe einiger Siedesteinchen, mit aufgesetztem Kühlrohr eine Stunde[1]) auf dem Dampfbade, verdünnt nach dem Erkalten den Kolbeninhalt mit etwa 50 ccm Wasser und titriert den Überschuß von Lauge mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück.

Die Berechnung geschieht nach folgender Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\text{S. Z.}\\ \text{E. Z.}\\ \text{V. Z.}\end{array}\right| = \frac{28 \cdot a}{s}.$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge und s die angewandte Ölmenge in Grammen.

Hat man von einem Bergamottöl 1,5 g angewandt und zum Neutralisieren der freien Säure 0,1 ccm, zur Verseifung 6,0 ccm Halbnormal-Kalilauge gebraucht, so ist

$$\text{die Säurezahl (S. Z.)} = \frac{28 \cdot 0{,}1}{1{,}5} = 1{,}87$$

$$\text{die Esterzahl (E. Z.)} = \frac{28 \cdot 6{,}0}{1{,}5} = 112{,}0 \text{ und}$$

$$\text{die Verseifungszahl (V. Z.)} = \frac{28 \cdot (0{,}1 + 6{,}0)}{1{,}5} = 113{,}87 = 1{,}87 + 112{,}0.$$

---

[1]) Für die Verseifung der meisten Ester genügt eine viel kürzere Zeit, bei Bergamottöl ist sie schon nach 10 Minuten vollendet. Um auf alle Fälle sicher zu gehen und stets unter denselben Bedingungen zu arbeiten, erhitzt man aber länger, was keinen schädlichen Einfluß hat. Vgl. Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 16. Das von Helbing (Helbings Pharmacological Record Nr. 30, S. 4) angewandte Verseifungsverfahren im geschlossenen Gefäße, also unter Druck, lieferte, wie die von Schimmel & Co. angestellten Versuche ergaben, für Bergamottöl um 1 bis 2 Prozent höhere Resultate als die Verseifung im offenen Kölbchen. Der Grund hierfür ist der, daß Linalool bei der Verseifung unter Verbrauch von Kali angegriffen wird, während es beim Kochen im offenen Kölbchen keine Veränderung erleidet. Später bestätigten Helbing und Passmore (Chemist and Druggist 47 [1895], 585), daß die Verseifung im offenen Gefäße am Rückflußkühler der Autoklavenverseifung vorzuziehen sei. Ebensowenig scheint die sogenannte kalte Verseifung, die außerdem noch den Nachteil des größeren Zeitaufwandes hat, bei den ätherischen Ölen angebracht zu sein, da nach Henriques (Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, 399), Linalool nach 12stündiger Einwirkung des Alkalis die V. Z. 4,2, Geraniol bei derselben Behandlung eine solche von 2,8 lieferte. Nur in vereinzelten Fällen ist ein einstündiges Kochen zur quantitativen Verseifung nicht ausreichend, so z. B. bei einigen Estern, wie Terpinylacetat, Bornyl- und Menthylisovalerianat, die mit einem gehörigen Überschuß von Alkali 2 bis 3 Stunden gekocht werden müssen.

Aus der Esterzahl läßt sich der Gehalt an Ester resp. Alkohol nach folgenden Formeln berechnen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{E.Z. \cdot m}{560 \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{E.Z. \cdot m_1}{560 \cdot b}$$

Hierbei bedeutet m das Molekulargewicht des betreffenden Esters, m_1 das des zugehörigen Alkohols und b die Basicität der zugehörigen Säure.

Für die am häufigsten in den ätherischen Ölen anzutreffenden Alkohole, $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol, Linalool, Borneol, Isopulegol), $C_{10}H_{20}O$ (Menthol, Citronellol), $C_{15}H_{24}O$ (Santalol), $C_{15}H_{26}O$ (Cedrol), und deren Essigester lauten die Formeln:

1. $C_{10}H_{18}O$: $\% \text{ Essigester} = \frac{E.Z. \cdot 196}{560}$; $\% \text{ Alkohol} = \frac{E.Z. \cdot 154}{560}$

2. $C_{10}H_{20}O$: % „ $= \frac{E.Z. \cdot 198}{560}$; % „ $= \frac{E.Z. \cdot 156}{560}$

3. $C_{15}H_{24}O$: % „ $= \frac{E.Z. \cdot 262}{560}$; % „ $= \frac{E.Z. \cdot 220}{560}$

4. $C_{15}H_{26}O$: % „ $= \frac{E.Z. \cdot 264}{560}$; % „ $= \frac{E.Z. \cdot 222}{560}$

Der Faktor b ist hier in Wegfall gekommen, da Essigsäure einbasisch ist.

Bei dem oben als Beispiel angeführten Bergamottöl, dessen Ester aus Linalylacetat ($CH_3COOC_{10}H_{17}$) und dessen Alkohol aus Linalool ($C_{10}H_{18}O$) besteht, ergeben sich hiernach folgende Werte:

$$\% \text{ Linalylacetat} = \frac{112{,}0 \cdot 196}{560} = 39{,}20$$

$$\% \text{ Linalool} = \frac{112{,}0 \cdot 154}{560} = 30{,}80.$$

Unter Umgehung der Esterzahl findet man den Prozentgehalt an Ester und Alkohol direkt nach folgenden Gleichungen:

$$\% \text{ Ester} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot s \cdot b}; \quad \% \text{ Alkohol} = \frac{a \cdot m_1}{20 \cdot s \cdot b}$$

Die einzelnen Buchstaben haben hier dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Formeln.

Für die oben angeführten Alkohole, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ befindet sich am Schluß dieses Kapitels auf S. 638 eine Tabelle (I), die den der gefundenen Esterzahl entsprechenden

Prozentgehalt des Öles an Essigester[1]) oder Alkohol direkt angeben. Der Gebrauch der Tabellen ist ohne weiteres klar. Hat man bei Bergamottöl die Esterzahl 112 gefunden, so sucht man diese Zahl in der mit $C_{10}H_{18}O$ überschriebenen Abteilung auf und findet in der die Überschrift „Acetat" führenden Kolonne die den Prozentgehalt des Bergamottöls an Linalylacetat angebende Zahl 39,20. Diese 39,20% Acetat entsprechen, wie aus der nächsten, „Alkohol" überschriebenen Kolonne hervorgeht, 30,80% Linalool.

Fig. 74.

Um für die genannten Alkohole überhaupt jede Rechnung zu ersparen, haben wir noch eine weitere Tabelle II, (S. 652) beigegeben, aus der die Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie der entsprechende Gehalt an Acetat und Alkohol unmittelbar aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge ersehen werden können, wenn genau 1,50 g Öl in Arbeit genommen werden.

Acetylierung. Viele ätherische Öle enthalten als wichtige Bestandteile Alkohole verschiedener Zusammensetzung, z. B. Borneol, Geraniol, Terpineol, Linalool, Thujylalkohol, Menthol, Citronellol und Santalol. Zur quantitativen Bestimmung kann man ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit dem sie sich beim Erhitzen zu Essigsäureestern umsetzen, benutzen. Als Beispiel für den Reaktionsverlauf sei die Bildung des Geranylacetats angeführt:

$$C_{10}H_{17}OH + (CH_3CO)_2O = CH_3CO_2C_{10}H_{17} + CH_3CO_2H.$$

Zur Acetylierung[2]) werden 10 ccm des Öles mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von ca. 2 g trocknem Natriumacetat und einigen Siedesteinchen in einem mit eingeschliffenem Kühlrohr versehenen Kölbchen (Fig. 74) 1 Stunde auf dem Sandbade im gleichmäßigen Sieden erhalten. Nach dem Erkalten setzt man zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und erwärmt unter mehrmaligem Umschütteln 1/4 Stunde auf dem Wasserbade, um das überschüssige Essigsäureanhydrid zu zersetzen, scheidet

[1]) Bei Geraniol auch an Tiglinat. Tab. I, S. 651.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 65.

darauf das Öl im Scheidetrichter ab und wäscht es so lange mit Wasser oder besser Kochsalzlösung aus, bis die Reaktion neutral ist[1]).

Von dem mit wasserfreiem schwefelsaurem Natron getrockneten, acetylierten Öle werden 1,5 bis 2 g nach dem auf Seite 591 beschriebenen Verfahren mit 20 ccm Halbnormal-Kalilauge verseift, nachdem man vorher die etwa noch vorhandene freie Säure sorgfältig neutralisiert hat. Die der Esterzahl entsprechende prozentuale Menge Alkohol, bezogen auf das ursprüngliche, nicht acetylierte Öl, ist aus der am Schluß dieses Kapitels auf Seite 638 beigefügten Tabelle I[2]) zu ersehen, die nach folgender Formel berechnet ist:

$$\text{\% Alkohol im urspr. Öl} = \frac{a \cdot m}{20 \cdot (s - a \cdot 0{,}021)}$$

m = Molekulargewicht des betreffenden Alkohols
a = verbrauchte ccm Halbnormal-Kalilauge
s = angewandte Menge acetylierten Öls in Grammen.

Hierbei wird, wie besonders hervorgehoben sein soll, nicht darauf Rücksicht genommen, daß ein Teil des Alkohols event. schon von vornherein verestert im Öle vorkommt. Ein geringer Estergehalt des ursprünglichen Öls kann in der Praxis meist unberücksichtigt bleiben, da die hierdurch verursachte Fehlerquelle nur klein ist. Handelt es sich aber um größere Estermengen oder um genauere Bestimmungen, so muß der Fehler ausgeschaltet werden. Zu diesem Zwecke ermittelt man aus der Differenz der Esterzahlen des ursprünglichen und des acetylierten Öls den Gehalt an freiem Alkohol (Tabelle I, S. 638, Alkohol im ursprüngl. Öl) und addiert hierzu die sich aus der Esterzahl ergebende Menge an verestertem Alkohol. Die Summe gibt den Prozentgehalt des Öles an Gesamtalkohol an.

Hat man beispielsweise bei einem Pfefferminzöle eine Esterzahl von 26,43 und nach der Acetylierung eine Esterzahl von

[1]) Man kann auch so verfahren, daß man die freie Säure vorher mit Sodalösung abstumpft und hierauf bis zur neutralen Reaktion auswäscht. Hierbei wirkt aber störend, daß sich die Sodalösung bisweilen schlecht von dem Öle trennt, sodaß der oben angegebene Weg vorzuziehen ist.

[2]) Bei Verwendung von genau 1,50 g acetylierten Öls findet man den Alkoholgehalt in der auf S. 652 befindlichen Tabelle II direkt aus der Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge.

173,57 gefunden, so verfährt man zur Feststellung des Gesamtmenthols folgendermaßen:

173,57 — 26,43 = 147,14 = 46,07 % freies Menthol; 26,43 = 7,36 % Estermenthol; folglich Gesamtmenthol = 46,07 + 7,36 = 53,43 %.

Ohne diese Umrechnung findet man unmittelbar aus der Esterzahl nach der Acetylierung einen Gehalt an Gesamtmenthol von 55,59 %.

Die sich unter Berücksichtigung des Estergehalts ergebenden Werte lassen sich auch durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\text{\% freier Alkohol im urspr. Öl} = \frac{m \cdot (a_2 - a_1)}{20 \cdot [s - (a_2 - a_1) \cdot 0{,}021]}$$

$$\text{\% Gesamtalkohol im urspr. Öl} = \frac{m \cdot [a_2 \cdot s - (a_2 - a_1) \cdot a_1 \cdot 0{,}021]}{20 \cdot s \cdot [s - (a_2 - a_1) \cdot 0{,}021]}$$

In diesen Formeln bedeutet:

m das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols,

a_1 die für s Gramm ursprünglichen Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge,

a_2 die für s Gramm acetylierten Öls verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge.

Die Laugenmengen beziehen sich also in beiden Fällen auf die gleiche Menge Öl.

Aus rein praktischen Erwägungen haben wir im 2. Bande die Angaben über den Gehalt an Gesamtalkohol durchgehends ohne Rücksicht auf die im ursprünglichen Öle vorhandenen Ester gemacht, also die Werte angeführt, die sich direkt aus der Esterzahl des acetylierten Öls ergeben. Für die Praxis wird diese Zahl im allgemeinen genügen, da die Unterschiede gering sind, nur bei Geraniumöl sind erheblichere Differenzen zu beobachten, einerseits wegen des meist höheren Estergehalts, dann aber auch deshalb, weil der veresterte Alkohol des ursprünglichen Öles größtenteils an Tiglinsäure gebunden ist, während in der Formel nur auf Essigsäure Bezug genommen wird. Wir haben daher bei diesem Öl den darin von vornherein verestert vorkommenden sowie den freien Alkohol getrennt berücksichtigt und den sich hieraus ergebenden wirklichen Gehalt an Gesamtalkohol angeführt, doch ist außerdem auch der unmittelbar aus der Acetylierungszahl (Esterzahl nach der Acetylierung) folgende, scheinbare Alkoholgehalt angegeben.

Die Umsetzung des Alkohols mit Essigsäureanhydrid erfolgt quantitativ bei Borneol, Isoborneol, Geraniol[1]), Menthol[2]) und Santalol und ermöglicht eine genaue Bestimmung dieser Körper. Weniger günstig liegen die Verhältnisse bei tertiären Alkoholen, wie Linalool und Terpineol, da sie sich beim Kochen mit Acetanhydrid teilweise unter Wasserabspaltung und Bildung von Terpenen zersetzen. Man kann jedoch auch bei diesen Alkoholen vergleichbare Zahlen erhalten, wenn stets dieselbe Menge Essigsäureanhydrid angewandt und dieselbe Zeitdauer des Erhitzens eingehalten wird. Beim Linalool wurde als günstigstes Resultat nach zweistündigem Kochen ein um 15 Prozent zu niedriger Alkoholgehalt gefunden[3]). Terpineol verhält sich gegen Essigsäureanhydrid folgendermaßen:

Dauer des Kochens:	Gebildetes Terpinylacetat:
10 Minuten	51,2 Prozent
30 „	75,5 „
45 „	84,4 „
2 Stunden	77,9 „

Ein längeres Erhitzen als 45 Minuten übt also beim Terpineol schon einen schädlichen Einfluß aus.

Besser werden die Resultate, wenn man den Vorschlag von Boulez[4]) befolgt und, etwa im Verhältnis 1=5, ein Verdünnungsmittel anwendet. Hierzu eignet sich Terpentinöl oder besser Xylol, das bei dem Acetylierungs- und Verseifungsprozeß vollkommen unverändert bleibt, während Terpentinöl eine, wenn auch geringe, Acetylierungszahl gibt; letztere ist selbstverständlich bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Gleichzeitig muß aber die Dauer der Acetylierung erheblich verlängert werden. Schimmel & Co.[5]) konstatierten ein Maximum an Esterbildung bei 5- bis 7-stündigem Kochen. Weiteres Erhitzen bewirkt wieder eine Esterabnahme, wie aus den nachfolgenden Tabellen ersichtlich ist.

[1]) Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

[2]) Power u. Kleber, Pharm. Rundsch. (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 653.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. April 1893, 38.

[4]) Les corps gras 33 (1907), 178; Bull. Soc. chim. IV. 1 (1907), 117.

[5]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 129.

Zufriedenstellende Werte erhält man aber auch auf diese Weise nur beim Terpineol, während die Genauigkeit bei der Linaloolbestimmung noch sehr zu wünschen übrig läßt. Die von Boulez angeblich beobachtete quantitative Umsetzung des Linalools beruht, wie Schimmel & Co.[1]) nachgewiesen haben, auf einem Fehler bei der Berechnung.

I. 20 Teile Linalool + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.	20 Stdn.
E. Z.:	53,3	60,4	63,0	63,3	51,6
% $C_{10}H_{18}O$:	15,3	17,4	18,2	18,3	14,8
Gefunden auf 100 T. angew. Alkohols:	76,5	87,0	91,0	91,5	73,8

II. 20 Teile Terpineol + 80 Teile Xylol.

Dauer d. Acetylierung:	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.	7 Stdn.	12 Stdn.
E.Z.:	55,2	67,7	68,8	68,1	65,1
% $C_{10}H_{18}O$:	15,8	19,6	20,0	19,8	18,8
Gefunden auf 100 T. angew. Alkohols:	94,6	98,0	99,8	98,8	94,0

Ebenso wie bei der Verseifung beeinflußen auch bei der Acetylierung Phenole und Aldehyde die Reaktion ungünstig. Bei Vorhandensein größerer Mengen müssen diese Bestandteile daher vorher aus den Ölen entfernt werden, wenn man deren Alkoholgehalt ermitteln will. Eine Ausnahme hiervon macht Citronellal, das beim Acetylieren quantitativ in Isopulegolacetat übergeführt wird und infolgedessen auf die gleiche Weise wie ein Alkohol bestimmt werden kann[2]). Es sind aber hier für die Acetylierung wie für die Verseifung 2 Stunden erforderlich, auch ist wichtig, daß die richtige Menge Natriumacetat hinzugesetzt wird, nämlich etwa 2 g auf je 10 ccm Öl und Essigsäureanhydrid. Bei Nichtbeachtung dieser Beding-

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 127.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 34. Nach neueren Untersuchungen von Semmler ist es wahrscheinlich, daß alle Aldehyde mit einer der CHO-Gruppe benachbarten CH- oder CH_2-Gruppe mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Monoestern reagieren, wobei ein Übergang des Aldehyds in eine Enolform anzunehmen ist. Für verschiedene derartige Aldehyde hat Semmler dies experimentell bewiesen, auch bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegolacetat geht nach Semmlers Beobachtungen dem Ringschluß die Bildung von Enolacetat voran. Berl. Berichte 42 (1909), 584, 963, 1161, 2014.

ungen werden falsche Werte erhalten, wie aus den nachstehenden, im Laboratorium von Schimmel & Co. ausgeführten Versuchen hervorgeht[1]).

	Gramme Natriumacetat für je 10 ccm Öl u. Essigsäureanhydrid.	1 g		2 g		2,5 g	
	Dauer der Acetylierung.	1 Std.	2 Std.	1 Std.	2 Std.	1 Std.	2 Std.
Citronellal rein	Dauer der Verseifung. 1 Std.	79,7%	94,2%	82,1%	96,9%	91,0%	103,8%
	" 2 Std.	77,3%	94,8%	82,4%	99,8%	95,9%	104,4%
Gemisch aus: Citronellal 40,0 Geraniol 40,0 Pinen 20,0	" 1 Std.	70,6%	76,2%	73,7%	78,8%	74,0%	79,0%
	" 2 Std.	70,8%	76,9%	75,0%	80,3%	74,6%	79,9%

Verley und Bölsing[2]) haben die Acetylierungsmethode dadurch zu vereinfachen gesucht, daß sie das Öl mit einer bekannten Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin verestern, die nicht an Alkohol gebundene Essigsäure zurücktitrieren und so den Alkoholgehalt ermitteln. Das Verfahren hat sich aber zur Bestimmung von Terpenalkoholen nicht bewährt, bessere Resultate erhält man dagegen bei Phenolen, weswegen es höchstens zur Bestimmung der letzteren in Frage kommt (vgl. S. 614).

Ebenso sind Versuche, die Schryversche Phenolbestimmungsmethode (S. 613) auch für Alkohole zu benutzen, fehlgeschlagen[3]).

Formylierung. Wie schon bei Citronellol (S. 383) erwähnt wurde, geht es beim Kochen mit Ameisensäure in das Formiat über, während andere Terpenalkohole, wie Geraniol und Linalool, hierbei unter Wasserabspaltung in Terpene umgewandelt oder vollkommen zersetzt werden. Die Reaktion verläuft so vollständig, daß sie mit Vorteil zur quantitativen Bestim-

[1]) Vgl. hierzu auch Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 155.
[2]) Berl. Berichte 34 (1901), 3354.
[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.

mung des Citronellols in ätherischen Ölen benutzt werden kann[1]). Bei Gegenwart größerer Mengen anderer Alkohole fallen die Resultate allerdings etwas zu hoch aus, da in dem Formylierungsprodukt infolge der Wasserabspaltung das ursprüngliche Mischungsverhältnis der einzelnen Bestandteile des Öles nicht mehr vorhanden ist; für die Praxis dürften die Resultate aber trotzdem genügen.

Die Formylierung geschieht in der Weise, daß man in dem oben beschriebenen Acetylierungskölbchen 10 ccm Öl mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure ($d_{15°}$ 1,226) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt oder noch besser auf dem Sandbade in gelindem Sieden erhält; im ersteren Falle muß die Mischung öfter umgeschüttelt werden. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Die weitere Bestimmung geschieht wie unter Acetylierung angegeben.

Der Gehalt an Citronellol ergibt sich aus folgender Formel:

$$\%\ C_{10}H_{20}O = \frac{a \cdot 7{,}8}{s - a \cdot 0{,}014}$$

Hierin bedeutet a die Anzahl der verbrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge und s die Menge des zur Verseifung verwendeten formylierten Öls in Grammen.

Auf das ursprüngliche Vorhandensein von verestertem Citronellol wird bei dieser Formel keine Rücksicht genommen (vgl. unter Acetylierung S. 595). An Gemischen von bekanntem Citronellolgehalt ermittelten Schimmel & Co. nach dieser Methode folgende Werte:

	Einstündige Formylierung auf dem Wasserbade	Einstündige Formylierung auf dem Sandbade
25 % Citronellol 50 % Geraniol 25 % Limonen	27,9 % Citronellol	27,1 % Citronellol
40 % Citronellol 35 % Geraniol 25 % Pinen	42,5 % Citronellol	41,3 % Citronellol

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April **1901**, 50.

Auf die gleiche Weise läßt sich auch Citronellal, das bei der Formylierung in Isopulegolformiat übergeht, gesondert bestimmen, während bei der Acetylierung die alkoholischen Bestandteile mitbestimmt werden. Bei der Berechnung ist in die obige Formel für 7,8 der Wert 7,7 einzusetzen.

Bestimmung von Aldehyden und Ketonen. Das Problem einer allgemein gültigen Bestimmungsmethode für Aldehyde und Ketone ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst, obgleich mehrfach versucht worden ist, solche Verfahren auszuarbeiten. Die Bemühungen scheitern stets daran, daß sich die einzelnen Aldehyde und Ketone nicht gleich gut mit den betreffenden Reagentien umsetzen und jedesmal immer nur einige von ihnen quantitativ in Reaktion treten. Der erste derartige Versuch rührt von Benedikt und Strache[1]) her; nach ihrer Methode wird der Aldehyd- und Ketongehalt ätherischer Öle durch Bestimmung des Carbonylsauerstoffs ermittelt. Man erwärmt das zu untersuchende Öl mit einer gewogenen Menge Phenylhydrazin, trennt nach einiger Zeit das gebildete Hydrazon durch Filtrieren und oxydiert im Filtrate das unveränderte Phenylhydrazin mit siedender Fehlingscher Lösung. Dabei scheidet sich aller Stickstoff des nicht in Reaktion getretenen Phenylhydrazins gasförmig ab. Aus dem Volumen des aufgefangenen Stickstoffs läßt sich die Menge des nicht verbrauchten Phenylhydrazins berechnen. Hieraus ergibt sich, wieviel in Reaktion getreten ist, und somit auch die Menge des vorhandenen Ketons oder Aldehyds. Als Carbonylzahl wird der in $^1/_{10}$ Prozenten ausgedrückte Gehalt an Carbonylsauerstoff bezeichnet.

Die Methode gibt bei Bittermandelöl (Benzaldehyd), Cuminöl (Cuminaldehyd) und Rautenöl (Methylnonylketon) ziemlich gute Resultate. Bei Cassiaöl, Kümmelöl, Fenchelöl und Citronenöl fallen die Bestimmungen jedoch viel zu niedrig aus[2]), wahrscheinlich, weil hier die Einwirkungsdauer zu einer quantitativen Umsetzung nicht genügt.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14 (1893), 270. Die Methode hat Watson Smith jun. dadurch zu verbessern versucht, daß er zum Übertreiben des Stickstoffs nicht, wie Benedikt und Strache, Dampf, sondern einen Kohlensäurestrom verwendet. Chem. News **93** (1906), 83. Nach Chem. Zentralbl. **1906**, I. 1289. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1906**, 105.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1893**, 48.

Ähnlich verhält es sich mit einem von Rother[1]) ausgearbeiteten Verfahren, das auch nur in einigen Fällen wirklich zufriedenstellende Zahlen gibt. Es besteht gleichfalls darin, daß man die Aldehyde und Ketone durch Zusatz bestimmter Mengen freien Phenylhydrazins in Phenylhydrazone überführt, abweichend von der soeben beschriebenen Methode bringt man aber das überschüssig zugesetzte Phenylhydrazin mit Jod in Reaktion und titriert darauf das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück.

Man ist also nach den bisherigen Erfahrungen je nach den Aldehyden und Ketonen auf verschiedene Bestimmungsarten angewiesen, von denen im folgenden die für die Praxis wichtigsten angeführt werden sollen. Die Bestimmungen erfolgen meist dem Volumen nach oder titrimetrisch, seltener gewichtsanalytisch. Die bekannteste und am häufigsten von allen zur Ausführung kommende Methode ist die

Fig. 75.

Bisulfitmethode. Sie wurde im Jahre 1890[2]) von Schimmel & Co. zunächst für die Bestimmung von Zimtaldehyd in Cassiaöl eingeführt und spielt jetzt eine wichtige Rolle bei der Bewertung zimtaldehyd- und citralhaltiger Öle. Das Verfahren beruht darauf, daß sich sowohl Zimtaldehyd wie Citral in heißer konzentrierter Natriumbisulfitlösung als sulfonsaure Salze lösen und dadurch den Ölen quantitativ entzogen werden können, während die nichtaldehydischen Ölanteile ungelöst zurückbleiben. Aus der absorbierten Ölmenge ergibt sich der Gehalt der Öle an Aldehyd.

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man ein besonderes Glaskölbchen (Cassiakölbchen, Aldehydkölbchen, Fig. 75) von ungefähr 100 ccm Inhalt, das mit einem ca. 13 cm langen Hals von 8 mm lichter Weite versehen ist, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Der ganze Hals faßt

[1]) Die Bestimmung der Aldehyde und Ketone zur Beurteilung ätherischer Öle. Inaug. Dissert., Dresden 1907.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1890, 12.

etwas über 6 ccm; der Nullpunkt der Skala befindet sich ein wenig oberhalb der Stelle, wo der Kolben in den Hals übergeht.

In dieses Kölbchen bringt man mit Hilfe einer Pipette genau 10 ccm[1]) des zu prüfenden Öles, setzt die gleiche Menge einer ungefähr 30prozentigen Lösung von Natriumbisulfit[2]) (saures schwefligsaures Natron) hinzu, schüttelt um und stellt es in ein kochendes Wasserbad. Nachdem das anfangs entstehende Gerinnsel flüssig geworden ist, fügt man nach und nach unter fortwährendem Erwärmen im Wasserbade so viel Bisulfitlösung hinzu, bis keine festen Partikel mehr in der Flüssigkeit schwimmen, die Salzlösung mit einem klaren Öl überschichtet und der Geruch nach Aldehyd verschwunden ist. Durch Auffüllen mit Bisulfitlösung wird das Öl sodann in den Kolbenhals gebracht, wobei man durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens um seine Längsachse dafür sorgt, daß etwa noch an der Glaswand haftende Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nach dem Erkalten wird die Ölmenge sorgfältig abgelesen. Die Anzahl ccm der nichtaldehydischen Bestandteile wird von 10 abgezogen und dadurch der Aldehydgehalt des Öles festgestellt. Durch Multiplikation mit 10 erfährt man den Gehalt in Volumprozenten. Zur Umrechnung in Gewichtsprozente ist die Zahl mit dem spezifischen Gewicht des betreffenden Aldehyds zu multiplizieren und das erhaltene Produkt durch das spezifische Gewicht des Öles zu dividieren.

Wie schon erwähnt, ist dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zimtaldehyd und Citral im Gebrauch, die dabei als sulfonsaure Salze in Lösung gehen. Es kann aber auch bei denjenigen Aldehyden verwandt werden, deren Bisulfitverbindungen als solche in Wasser löslich sind. Hierzu gehören beispielsweise Benzaldehyd, Anisaldehyd und Phenylacetaldehyd. 10 ccm des betreffenden Aldehyds werden in einem Aldehydkölbchen mit 40 bis 50 ccm 30-prozentiger Natriumbisulfitlösung geschüttelt und das Reaktionsprodukt nach Zugabe von Wasser

[1]) Von Ölen mit einem Aldehydgehalt unter 40% nimmt man entweder nur 5 ccm zur Bestimmung oder aber man benutzt Kölbchen, deren Hals etwas über 10 ccm faßt und eine Einteilung von 0 bis 10 trägt.

[2]) Es ist darauf zu achten, daß die Lösung nicht zu viel freie schweflige Säure enthält, da das die Reaktion verlangsamt. Nötigenfalls muß die Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat etwas abgestumpft werden.

(nicht Bisulfitlösung!) unter Erwärmen in Lösung gebracht. Die nicht in Reaktion getretenen Ölanteile werden durch weiteren Zusatz von Wasser in den Kolbenhals getrieben und der Menge nach bestimmt, sobald die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat; bei längerem Stehen kristallisiert die Bisulfitverbindung oft wieder aus.

Dem Bisulfitverfahren sehr nahe steht die

Sulfitmethode, der die Beobachtung zu Grunde liegt, daß gewisse Aldehyde und Ketone mit neutralem Natriumsulfit wasserlösliche Verbindungen bilden unter gleichzeitiger Abspaltung von Natriumhydroxyd. Da letzteres auf den chemischen Vorgang im entgegengesetzten Sinne wirkt, so muß es von Zeit zu Zeit in dem Maße, wie es sich bildet, mit einer verdünnten Säure neutralisiert werden. Auf die Verwendbarkeit dieser Reaktion zu quantitativen Bestimmungen hatte zuerst Tiemann[1]) bei Gelegenheit seiner Studien über Citral aufmerksam gemacht. Sadtler[2]) behauptete später, daß sich dieses Verfahren ganz allgemein zur quantitativen Bestimmung für gesättigte und ungesättigte Aldehyde der aliphatischen sowie der aromatischen Reihe eigne und auch für einige Ketone anwendbar sei; die von ihm ausgearbeitete Methode, nach der das freiwerdende Alkali mit Halbnormal-Salzsäure titrimetrisch bestimmt wird, hat aber den Nachteil, daß eine scharfe Titration der Natriumsulfitlösung nicht möglich ist, sodaß sich der Endpunkt der Reaktion nur ungefähr ermitteln läßt. Genaue Resultate sind also damit nicht zu erhalten.

Praktische Bedeutung hat das Sulfitverfahren erst in seiner jetzigen, von Burgess[3]) angegebenen Form erlangt. Man verfährt folgendermaßen:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem Cassiakölbchen[4]) mit einer frisch bereiteten gesättigten (40-prozentigen)

[1]) Berl. Berichte **31** (1898), 3317.

[2]) Americ. Journ. Pharm. **76** (1904), 84; Journ. Soc. chem. Industry **23** (1904), 303; Journ. Americ. chem. Soc. **27** (1905), 1321.

[3]) Analyst **29** (1904), 78.

[4]) Burgess verwendet hierzu Kölbchen von 200 ccm Inhalt, die sich von den gewöhnlichen Cassiakölbchen durch einen seitlich angebrachten, bis zum Boden des Gefäßes reichenden Tubus (zum Einfüllen der Flüssigkeiten) unterscheiden. Die gewöhnlichen Cassiakölbchen sind aber viel bequemer und zweckmäßiger, doch empfiehlt es sich, solche von 200 ccm Inhalt zu verwenden und die Bestimmung wegen der größeren Genauigkeit mit 10 ccm Öl auszuführen.

Lösung von kristallisiertem neutralem Natriumsulfit und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und im Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt. Das bei der Reaktion freiwerdende Natriumhydroxyd wird von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure (1:5) nahezu neutralisiert, bis bei weiterem Erwärmen selbst nach Zusatz von neuer Natriumsulfitlösung keine Rötung mehr eintritt. Hierauf wird das nicht absorbierte Öl durch Nachfüllen von Wasser in den Kolbenhals gebracht und sein Volumen nach dem Erkalten genau abgelesen. Durch Multiplikation der absorbierten Ölmenge mit 20 ergibt sich der Gehalt an Aldehyd oder Keton in Volumprozenten.

Wenn diese Methode auch bei weitem nicht so allgemein anwendbar ist[1]), wie Sadtler und auch Burgess behaupten, so ist sie doch in einigen Fällen brauchbar, wo die Bisulfitmethode versagt. Ihre Hauptbedeutung dürfte darin liegen, daß hiermit die Möglichkeit gegeben ist, Carvon und auch Pulegon quantitativ zu bestimmen, von denen besonders das erstere glatt und schnell mit neutralem Natriumsulfit reagiert. Bei Pulegon geht die Reaktion erheblich langsamer vor sich, hier vergehen bisweilen mehrere Stunden, bis der Prozeß beendet ist.

Zufriedenstellende Ergebnisse erhält man auch bei Citral und Zimtaldehyd, doch ist zu beachten, daß hier die Werte von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen etwas abweichen können, wenn außer den genannten Aldehyden noch andere zugegen sind. Das ist beispielsweise bei Lemongrasöl der Fall, wo nach der Bisulfitmethode stets höhere Werte gefunden werden als nach der Sulfitmethode, weil neutrales Natriumsulfit nur mit Citral reagiert, während Bisulfit außerdem auch mit den anderen im Lemongrasöl vorkommenden Aldehyden sowie mit einem Teil des Methylheptenons in Reaktion tritt. Es ist daher empfehlenswert, bei Angaben über den Aldehydgehalt in Ölen auch stets die Methode zu nennen, nach der der Gehalt ermittelt worden ist.

Welcher von den beiden Methoden im Einzelfalle der Vorzug zu geben ist, hängt ganz von der jeweiligen Beschaffenheit des Öles ab. Ein Vorteil der Sulfitmethode soll nach Burgess darin bestehen, daß an der Trennungsfläche von Öl und Wasser keine

[1]) Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 105.

kristallinischen Ausscheidungen auftreten, wie das manchmal bei der Bisulfitmethode vorkommt und wodurch ein scharfes Ablesen der Ölschicht unmöglich wird. Schimmel & Co. beobachteten demgegenüber, daß sich derartige Ausscheidungen auch bei dem Sulfitverfahren zeigen.

Zur Bestimmung von Zimtaldehyd eignet sich außer den beiden vorstehenden auch eine von Hanuš[1]) empfohlene gewichtsanalytische Methode, die sehr exakte Resultate liefert und besonders dann am Platze ist, wenn nur kleine Mengen Öl zur Verfügung stehen. Bei Ceylon-Zimtölen weichen die Resultate allerdings von den nach der Bisulfitmethode erhaltenen, selbst wenn letztere in Gewichtsprozente umgerechnet werden, noch um 4 bis 5% ab, was offenbar auf die Anwesenheit der übrigen im Ceylon-Öl enthaltenen Aldehyde zurückzuführen ist, die bei dem Bisulfitverfahren gleichzeitig mitbestimmt werden[2]).

Hanus scheidet den Zimtaldehyd als Semioxamazon,

$$\begin{array}{l}CONH\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5\\ |\\ CONH_2,\end{array}$$

ab und verfährt in folgender Weise:

0,15 bis 0,2 g Öl werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm Inhalt mit 85 ccm Wasser versetzt und durch Schütteln fein verteilt. Es ist zweckmäßig, das Öl vor dem Wasserzusatz in 10 ccm Alkohol von 95 bis 96 Volumprozenten zu lösen, um eine feinere Verteilung des Öles herbeizuführen und so zu verhindern, daß etwa ein Teil des Zimtaldehyds durch das Semioxamazon umhüllt und dadurch der Reaktion entzogen wird. Sodann fügt man die anderthalbfache Menge Semioxamazid[3]) hinzu, das in 15 ccm heißen Wassers gelöst wurde, schüttelt die Mischung 5 Minuten lang tüchtig durch und läßt sie unter zeitweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen; besonders während der ersten 3 Stunden ist das Umschütteln öfter zu wiederholen. Das flockig abgeschiedene Semioxamazon wird durch einen mit Asbest beschickten, getrockneten und gewogenen

[1]) Zeitschr. Unters. der Nahrungs- u. Genußmittel **6** (1903), 817. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 16.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April **1904**, 18.

[3]) Über die Darstellung vgl. Kerp u. Unger, Berl. Berichte **30** (1897), 585 und Weddige, Journ. f. prakt. Chem. **10** (1874), 196.

Gooch-Tiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ist a die gefundene Menge Zimtaldehydsemioxamazon und s die angewandte Ölmenge, so ergibt sich der Prozentgehalt an Zimtaldehyd aus folgender Formel:

$$\frac{a \cdot 60{,}83}{s}.$$

Diese Methode ermöglicht es auch, den Aldehydgehalt einer Zimtrinde zu ermitteln, wofür Hanuš eine spezielle Vorschrift angibt.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Aldehyden eignet sich weder das Bisulfit- noch das Sulfitverfahren, da die damit erhaltenen Resultate nur auf 1 bis 2% genau sind und die Fehler daher bei Vorhandensein nur geringer Aldehydmengen zu groß sein würden. Für Zimtaldehyd hat man in dem von Hanuš angegebenen Verfahren auch hier ein zuverlässiges Mittel.

Kleine Mengen Benzaldehyd bestimmt Hérissey[1]) als Phenylhydrazon in folgender Weise:

50 ccm der zu prüfenden Lösung, die nur so viel Benzaldehyd enthalten soll, daß die abgeschiedene Phenylhydrazonmenge 0,1 bis 0,25 g beträgt, werden mit einer Lösung von 0,5 ccm frisch destilliertem Phenylhydrazin und 0,25 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser versetzt und das Ganze 20 bis 30 Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Das gebildete Phenylhydrazon filtriert man nach 12 Stunden durch einen gewogenen Gooch-Tiegel, wäscht mit 20 ccm kalten Wassers nach und trocknet im Vakuumexsikkator.

In ganz ähnlicher Weise verfahren Denis und Dunbar[2]). Woodman und Lyford[3]) haben für diesen Zweck eine kolorimetrische Methode vorgeschlagen, auf die wir aber hier nicht weiter eingehen.

Die Frage der Bestimmung des Citrals im Citronenöl, das darin zu etwa 4 bis 7% vorkommt, hat die Chemiker besonders in den letzten Jahren sehr beschäftigt. Von den vielen hierfür vorgeschlagenen Methoden (Näheres hierüber siehe bei

[1]) Journ. de Pharm. et Chim. VI. **23** (1906), 60.

[2]) Journ. Ind. and Eng. Chem. **1909**, 256. Nach Chem. Ztg. Repert. **33** (1909), 281.

[3]) Journ. Americ. chem. Soc. **30** (1908), 1607.

Citronenöl) hat sich bisher keine als wirklich brauchbar erwiesen, da alle den für diesen Zweck wünschenswerten Genauigkeitsgrad vermissen lassen. Will man sich mit annähernden Resultaten begnügen, so dürfte noch am meisten die von Walther[1]) angegebene Methode in der von A. H. Bennett[2]) verbesserten Form zu empfehlen sein: Eine Mischung von 20 ccm Citronenöl mit 20 ccm alkoholischer (80-prozentigen Alkohols) Halbnormal-Hydroxylaminchlorhydratlösung wird mit 8 ccm alkoholischer Normalkalilauge und 20 ccm aldehydfreien starken Alkohols versetzt und $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 250 ccm Wasser, die man zum Teil zum Ausspülen des Rückflußkühlers benutzt, und neutralisiert die noch als Hydroxylaminchlorhydrat vorhandene Salzsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator. Das nicht an Citral gebundene Hydroxylamin wird nunmehr mit Halbnormal-Schwefelsäure in der Weise titriert, daß man die Endreaktion durch Tüpfelproben mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung feststellt. Auf gleiche Weise verfährt man bei einem blinden Versuch ohne Citronenöl, um den Titer der Hydroxylaminlösung zu bestimmen. Aus der Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten ccm Halbnormal-Schwefelsäure ergibt sich die Menge des in Reaktion getretenen Hydroxylamins und durch Multiplikation mit 0,076 die des Citrals.

Wie Schimmel & Co.[3]) feststellten, sind die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen durchschnittlich um etwa 10 %, bezogen auf das vorhandene Citral, zu niedrig. Für Citronenöle mit ihrem geringen Citralgehalt dürfte der Fehler allerdings nicht allzuschwer ins Gewicht fallen, dagegen ist die Methode für hochprozentige Öle, wie Lemongrasöl, nicht brauchbar.

Vanillin. Zur quantitativen Bestimmung von Vanillin eignen sich nach Hanuš[4]) seine Verbindungen mit β-Naphthylhydrazin sowie mit p-Bromphenylhydrazin. Auf 1 Teil Vanillin verwendet man 2 bis 3 Teile des Hydrazins. Die Reaktionsprodukte werden

---

[1]) Pharm. Zentralh. **40** (1899), 621; **41** (1900), 614.

[2]) Analyst **34** (1909), 14. Nach Chem. Zentralbl. **1909**, I. 593.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1909**, 154.

[4]) Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel **3** (1900), 531. Nach Chem. Zentralbl. **1900**, II. 693.

nach 5 Stunden in einem Goochtiegel gesammelt, ausgewaschen und bei 90 bis 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auch für die Bestimmung von Vanillin neben Piperonal gibt Hanuš[1]) eine Methode an, die auf der Kondensation des Vanillins durch Platinchlorwasserstoffsäure beruht, wobei vermutlich Dehydrodivanillin entsteht. Unter bestimmten, von Hanuš genau beschriebenen Versuchsbedingungen reagiert Vanillin quantitativ, während Piperonal unverändert bleibt.

Eine quantitative Trennung von Vanillin, Cumarin und Acetanilid haben Winton und Bailey[2]) veröffentlicht.

Die Bestimmung des Citronellals geschieht durch Acetylierung (Vgl. S. 598). Die Bisulfitmethode ist hier deswegen nicht anwendbar, weil sich das sulfonsaure Salz des Citronellals in der Bisulfitlauge sehr schwer löst und die wäßrige wie die ölige Schicht derart durchsetzt, daß eine auch nur annähernd genaue Ablesung der letzteren unmöglich ist. Auch die Sulfitmethode ist hierzu nicht geeignet, wenn es auch gelingt, das Citronellal allmählich in Lösung zu bringen, indem man längere Zeit erwärmt und ohne Rücksicht auf eintretende Alkaliabspaltung von Zeit zu Zeit Essigsäure zusetzt.

Ketone. Von Ketonen lassen sich, wie schon erwähnt, Carvon und Pulegon nach der Sulfitmethode quantitativ bestimmen. Das ist besonders für die erstere Verbindung von Bedeutung, da sich hier der Mangel einer brauchbaren Bestimmungsmethode unangenehm fühlbar machte.

Ein vor Jahren von Kremers und Schreiner[3]) empfohlenes Verfahren, nach dem das Carvon in sein Oxim übergeführt, durch Wasserdampfdestillation von den übrigen Bestandteilen getrennt und dann zur Wägung gebracht wird, gibt leider nur sehr ungenaue Resultate, da der Punkt, bei dem die Wasserdampfdestillation abgebrochen werden muß, schwer zu treffen ist und infolgedessen eine scharfe Trennung des — auch etwas flüchtigen — Carvoxims von den übrigen Ölanteilen unmöglich wird. Auch

[1]) Zeitschr. Untersuch. der Nahrungs- u. Genußmittel 3 (1900), 657. Nach Chem. Zentralbl. 1900, II. 1165.

[2]) Pharmaceutical Journal 75 (1905), 476.

[3]) Pharm. Review 14 (1896), 76. Vgl. auch Alden u. Nolte, Pharm. Archives 2 (1899), 81 und Kremers, Journ. Soc. chem. Industry 20 (1901), 16.

eine von Walther[1]) vorgeschlagene Titriermethode unter Benutzung von Hydroxylamin hat keine praktische Bedeutung erlangt.

Menthon. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, Menthon auf direktem Wege quantitativ zu bestimmen. Man ist daher immer noch auf eine zuerst von Power und Kleber[2]) ausgeführte indirekte Methode angewiesen, indem man das Keton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in Menthol überführt und letzteres der Menge nach bestimmt. Hierbei werden zwar, wie sich an Gemischen von bekanntem Menthongehalt ergeben hat, nur annähernde Werte erhalten, doch dürften sie für die Praxis in den meisten Fällen genügen. Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: 15 ccm Öl werden in einem Rundkolben mit etwa der vierfachen Menge absoluten Alkohols verdünnt[3]) und nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers in die zum Sieden erhitzte Lösung ganz allmählich 5 bis 6 g metallisches Natrium eingetragen. Wenn alles Natrium verbraucht ist, läßt man erkalten, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an. Sodann wird das Öl im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, zur völligen Entfernung des Äthylalkohols mehrmals mit Kochsalzlösung gewaschen und schließlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Durch Acetylieren ermittelt man nun den Mentholgehalt des ursprünglichen und des reduzierten Öles und erfährt hierdurch, wieviel Menthol aus dem im ursprünglichen Öle vorhandenen Menthon entstanden ist, woraus sich weiter der Menthongehalt berechnen läßt. Enthält das ursprüngliche Öl m_1 % Gesamtmenthol und das reduzierte m_2 %, so ergibt sich der Prozentgehalt des ursprünglichen Öles an Menthon aus der Formel:

$$\frac{(m_2 - m_1) \cdot 154}{156}$$

Jonon. Über die quantitative Bestimmung von Jonon vgl. S. 486.

---

[1]) Chem. Ztg. Repert. **23** (1899), 264.

[2]) Pharm. Rundsch. (Neuyork) **12** (1894), 162; Arch. der Pharm. **232** (1894), 655.

[3]) Absoluter Alkohol ist wasserhaltigem vorzuziehen, weil die Reduktion vollständiger wird und das Natriumalkoholat besser gelöst bleibt. Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. **55** (1897), 18.

Phenolbestimmung. Zur Bestimmung von Phenolen hat sich in der Praxis am besten das zuerst von Gildemeister[1]) für Thymianöl angegebene Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge bewährt, weil es leicht ausführbar und für praktische Zwecke hinreichend genau ist. Da alle Phenole mit Alkalien wasserlösliche Verbindungen bilden, so ist das Verfahren ganz allgemein für ätherische Öle anwendbar, nur muß man, wie Schimmel & Co.[2]) feststellten, je nach der Art der zu bestimmenden Phenole den Verdünnungsgrad der Lauge[3]) verschieden wählen. Bei Thymol und Carvacrol enthaltenden Ölen (Ajowanöl, Thymianöl, Spanisch Hopfenöl) benutzt man, wie Gildemeister (loc. cit.) das seinerzeit schon vorgeschlagen hatte, eine fünfprozentige Lauge, während man eugenolhaltige Öle (Nelkenöl, Nelkenstielöl, Pimentöl, Bayöl, Zimtblätteröl) mit einer dreiprozentigen ausschüttelt. Verwendet man im letzteren Falle eine stärkere Lauge, so fallen die Resultate zu hoch aus, indem die Lauge im Verein mit dem Eugenolalkali lösend auf die Nichtphenole einwirkt, speziell auf die sauerstoffhaltigen Anteile derselben. Bei hohem Eugenolgehalt kann es vorkommen, daß sich die Öle in der fünfprozentigen Lauge vollständig lösen. Ganz zu verwerfen ist aus diesem Grunde auch der von Umney[4]) gemachte Vorschlag, zur Eugenolbestimmung von Nelkenöl zehnprozentige Kalilauge zu verwenden, wobei stets um 10 bis 12 % zu hohe Resultate erhalten werden. Der naheliegende Gedanke, die Phenolbestimmung stets mit dreiprozentiger Lauge auszuführen, ist nicht durchführbar, da sich herausgestellt hat, daß Thymol und Carvacrol bei einer derartigen Konzentration der Lauge nicht quantitativ aufgenommen werden.

Die Bestimmung geschieht auf folgende Weise: In einem reichlich 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 75, S. 602) versetzt man 10 ccm Öl mit so viel drei- oder fünfprozentiger Natronlauge,

---

[1]) Hager, Fischer und Hartwich, Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, 3. Ausgabe. Berlin 1892, 1. Auflage, Bd. II, S. 377.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. April 1907, 126.

[3]) Es sei noch besonders hervorgehoben, daß es gleichgültig ist, ob man Natronlauge oder gleichprozentige Kalilauge anwendet, nur braucht man in letzterem Falle wegen des höheren Molekulargewichts des Kaliumhydroxyds etwas mehr Lauge.

[4]) Pharmaceutical Journal III. 25 (1895), 951.

daß das Kölbchen zu etwa $^{4}/_{5}$ gefüllt ist und schüttelt die Mischung wiederholt kräftig durch. Den nicht in Reaktion getretenen Ölanteil bringt man durch Nachfüllen von weiterer Lauge in den Kolbenhals und sorgt durch zeitweises leichtes Beklopfen und Drehen des Kölbchens dafür, daß an der Glaswand etwa noch haftende Öltropfen möglichst vollständig in die Höhe getrieben werden. Nachdem sich die gesamten Nichtphenole oberhalb der Lauge angesammelt haben, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man deren Volumen genau ab. Durch Subtraktion der gefundenen Zahl von 10 ergibt sich die von der Lauge aufgenommene Ölmenge und durch Multiplikation mit 10 der Phenolgehalt des Öls in Volumprozenten.

Bei Nelkenölen wird die Mischung gleichzeitig 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, um das darin enthaltene Aceteugenol, das für die Bewertung des Öls von der gleichen Bedeutung ist wie das freie Eugenol, zu verseifen und dadurch mitzubestimmen.

An Stelle des Cassiakölbchens kann man auch eine genügend große Bürette benutzen. Da diese aber meist nicht über 60 ccm fassen, so sind sie nur bei Bestimmungen mit fünfprozentiger Lauge brauchbar, denn sonst könnte es vorkommen, daß das Alkali nicht zur Bindung des gesamten Phenols ausreicht. Bei Nelkenölen wird man schon deswegen ein Cassiakölbchen wählen, um die Mischung auf dem Wasserbade erwärmen zu können.

Will man das betreffende Phenol abscheiden, um es näher zu charakterisieren, so trennt man die phenolhaltige Laugenschicht von dem darauf schwimmenden Öle, filtriert sie zur Entfernung der letzten Ölanteile durch ein angefeuchtetes Filter aus gehärtetem Filtrierpapier und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Das abgeschiedene Phenol wird ausgeäthert, die ätherische Lösung in ein Abdampfschälchen gebracht und der Äther verdunstet. Das zurückbleibende Phenol kann durch geeignete Derivate weiter identifiziert werden; Thymol gibt sich dadurch zu erkennen, daß es beim Abkühlen nach einiger Zeit entweder von selbst oder nach Hineinwerfen eines Thymolkriställchens fest wird.

Weitere Verfahren zur Bestimmung von Phenolen sind von Schryver, von Verley und Bölsing und von Hesse ausgearbeitet

worden, sie kommen jedoch seltener als die eben beschriebenen zur Anwendung. Unter Umständen wird aber die eine oder andere Methode von Nutzen sein können, besonders dann, wenn man nur wenig Öl zur Verfügung hat.

Schryver[1]) verwertet die Eigenschaft des Natriumamids, $NaNH_2$, mit Phenolen in der Weise zu reagieren, daß der Wasserstoff der Phenolgruppe durch Natrium unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak ersetzt wird. Letzteres wird an Säure gebunden und durch Titration bestimmt.

Die Ausführung ist folgende: Etwa 1 g Natriumamid wird zu feinem Pulver zerrieben, zwei- oder dreimal mit etwas Benzol durch Dekantieren gewaschen und in einen 200 ccm haltenden, weithalsigen Kolben gebracht, der mit einem Scheidetrichter und einem schräg nach oben gerichteten Kühler verbunden ist. In diesen Kolben bringt man 50 bis 60 ccm thiophenfreies Benzol und kocht auf dem Wasserbade, indem man gleichzeitig von Kohlensäure befreite Luft mit einer Wasserluftpumpe durch den unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchenden Scheidetrichter saugt. Nach zehn Minuten langem Kochen sind die letzten an Natriumamid etwa haftenden Spuren von Ammoniak vertrieben. Eine mit dem Kühler verbundene Vorlage wird mit ca. 20 ccm Normal-Schwefelsäure beschickt. Nun läßt man eine Lösung von 1 bis 2 g des zu untersuchenden Phenols oder ätherischen Öls langsam durch den Scheidetrichter zu der siedenden, aus Natriumamid und Benzol bestehenden Mischung laufen, spült den Scheidetrichter mit etwas Benzol aus und saugt solange Luft durch den siedenden Inhalt des Apparates, bis alles Ammoniak in der Vorlage absorbiert ist, wozu gewöhnlich fünfviertel Stunden notwendig sind. Schließlich wird die überschüssige Schwefelsäure in der Vorlage mit Natriumcarbonatlösung titriert, wobei man Methylorange als Indikator benutzt. Das Resultat wird in Prozenten des Phenols ausgedrückt oder aber, besonders bei unbekannten Phenolen, durch die Hydroxylzahl. Als Hydroxylzahl („hydroxyl value") bezeichnet Schryver die Anzahl ccm Normal-Schwefelsäure, die notwendig ist, um das von 1 g der Substanz unter den obigen Bedingungen entwickelte Ammoniak zu neutralisieren.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Industry 18 (1899), 553.

Die Methode, nach der nur die frei vorhandenen Phenole bestimmt werden, ist nur für diejenigen Öle brauchbar, die frei von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen sind, also im Grunde genommen nur für solche, die aus einem Gemisch von Phenolen mit Terpenen bestehen[1]). Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Amids mit Wasser müssen die Öle außerdem absolut trocken sein.

Dem Verfahren von Verley und Bölsing[2]) liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Phenole mit Essigsäureanhydrid in der Kälte sofort unter lebhafter Reaktion umsetzen, wenn gleichzeitig Pyridin zugegen ist. Die nebenbei entstehende Essigsäure wird sogleich vom Pyridin gebunden. Da sich Pyridin gegen Phenolphthalein neutral verhält, so kann die nicht an Phenol gebundene Essigsäure titrimetrisch festgestellt werden. Zur Bestimmung werden ca. 3 g Öl mit 25 ccm eines Gemisches von 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin in einem 200 ccm fassenden Kölbchen ohne Kühler 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit der gleichen Menge Wasser (zur Überführung des noch unveränderten Essigsäureanhydrids in Essigsäure resp. Pyridinacetat) und titriert sodann unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht an Phenol gebundene Essigsäure zurück. Auf dieselbe Weise ermittelt man den Essigsäuregehalt des erwähnten Gemisches und erfährt durch Subtraktion die zur Bindung des Phenols verbrauchte Essigsäuremenge, woraus sich weiter der Gehalt des Öles an Phenol berechnen läßt.

Als Ester vorhandenes Phenol, wie beispielsweise Aceteugenol im Nelkenöl, wird nach dieser Methode nicht mitbestimmt. Außerdem ist zu beachten, daß die betreffenden Öle keine Alkohole enthalten dürfen, da diese unter den angegebenen Verhältnissen in derselben Weise reagieren wie Phenole.

Nach der von Hesse[3]) empfohlenen Methode lassen sich sowohl Phenole als auch besonders Ester von Phenolcarbonsäuren, wie z. B. Salicylsäure, bestimmen. Man löst das zu untersuchende Öl, ev. nach vorheriger Verdünnung mit einem

[1]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 133.
[2]) Berl. Berichte 34 (1901), 3354.
[3]) Chem. Zeitschr. 2 (1903), 434.

indifferenten Mittel (Benzylalkohol), in 3 Teilen wasserfreien Äthers, kühlt ab und setzt sodann vorsichtig alkoholische Halbnormal-Kalilauge hinzu, worauf sich vorhandene Phenole oder Phenolcarbonsäureester als Kaliumsalze kristallinisch abscheiden. Die Kristalle werden abfiltriert, mit trocknem Äther gewaschen und mit Kohlensäure zerlegt. Die dadurch in Freiheit gesetzten Phenole oder Ester können der Menge nach bestimmt werden. Will man, namentlich bei kleineren Mengen, das Alkali in der ausgeschiedenen Verbindung titrimetrisch bestimmen, so ist ein zu großer Überschuß von Kalilauge zu vermeiden, da es sonst vorkommen kann, daß sich neben den Kaliumsalzen auch Alkali in fester Form abscheidet.

Außer diesen allgemein für Phenole gültigen Bestimmungsmethoden sind noch einige spezielle bekannt, die hier ebenfalls näher beschrieben werden sollen.

Zur Bestimmung von Thymol und Carvacrol in ätherischen Ölen haben Kremers und Schreiner[1]) ein Verfahren ausgearbeitet. Es ist eine Modifikation der von Messinger und Vortmann[2]) empfohlenen Methode und beruht darauf, daß diese Phenole in alkalischer Lösung von Jod als rote Jodthymolverbindungen gefällt werden und daß man die im Überschuß zugefügte Jodmenge nach dem Ansäuren der Flüssigkeit mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrieren kann. Jedes Molekül Thymol resp. Carvacrol erfordert 4 Moleküle Jod zur Fällung.

Die Ausführungsform für Thymol, die sich etwas von der für Carvacrol unterscheidet, ist folgende:

5 ccm des zu untersuchenden Öles werden abgewogen, in eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte, mit Glasstopfen versehene Bürette gebracht und mit ungefähr dem gleichen Volumen Petroläther verdünnt. Nach Hinzufügung von 5-prozentiger Natronlauge schüttelt man kräftig um und läßt absetzen. Sobald dies geschehen ist, läßt man die Lauge in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt laufen und wiederholt die Ausschüttlung mit Lauge so oft, als noch eine Verminderung des Ölvolumens eintritt.

---

[1]) Pharm. Review **14** (1896), 221.

[2]) Berl. Berichte **23** (1890), 2753.

Die alkalische Thymollösung wird mit 5-prozentiger Natronlauge auf 100 ccm oder, wenn es notwendig sein sollte, auf 200 ccm aufgefüllt.

Zu 10 ccm dieser Lösung wird in einem Meßkolben von 500 ccm Inhalt $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung in geringem Überschuß zugefügt, wobei das Thymol als dunkelbraun gefärbte Jodverbindung ausgefällt wird. Um sich zu vergewissern, ob die zugesetzte Jodmenge hinreichend ist, entnimmt man dem Kolben einige Tropfen der Flüssigkeit und fügt im Reagensrohr einige Tropfen Salzsäure zu. Bei genügender Jodmenge zeigt die Flüssigkeit die braune Jodfarbe, im andern Falle ist sie durch ausgeschiedenes Thymol milchig. Ist Jod im Überschuß anwesend, so wird die Lösung im Meßkolben mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf 500 ccm verdünnt. In 100 ccm der vom Niederschlage abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des überschüssigen Jods durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Zur Berechnung werden die verbrauchten Kubikzentimeter mit 5 multipliziert und von der Anzahl der angewandten Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung abgezogen, woraus sich die Menge des durch Thymol verbrauchten Jods ergibt.

Jedes Kubikzentimeter verbrauchter $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung entspricht 0,0037528 g Thymol.

Aus der in der alkalischen Lösung gefundenen Thymolmenge ist der Prozentgehalt des ursprünglichen Öls leicht festzustellen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}O + 4J + 2NaOH = C_{10}H_{12}J_2O + 2NaJ + 2H_2O.$$

Bei der Bestimmung des Carvacrols muß man eine kleine Abänderung eintreten lassen, weil sich das Carvacroljodid milchig ausscheidet. Um einen Niederschlag zu erhalten, wird die Mischung nach dem Hinzufügen des Jods kräftig geschüttelt und filtriert. Erst nachdem dies geschehen ist, säuert man die Flüssigkeit mit Salzsäure an und verfährt genau so wie beim Thymol. Die Berechnung bleibt dieselbe.

Eine Methode zur Bestimmung von Eugenol im Nelkenöl hat Thoms[1]) angegeben. Das Verfahren beruht auf der Abscheidung des Eugenols als Benzoylverbindung und hat den

[1]) Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 1 (1891), 278.

wesentlichen Vorzug, daß man sich durch eine Schmelzpunktsbestimmung gleichzeitig von der Identität und Reinheit des abgeschiedenen Phenols überzeugen kann. Thoms hat die Methode später dadurch abgeändert und erweitert[1]), daß er die unter Umständen störend wirkenden Sesquiterpene vor dem Zusatz des Benzoylchlorids entfernt und bei der Bestimmung auch auf das als Acetat im Nelkenöl enthaltene Eugenol Rücksicht nimmt.

Bestimmung des Gesamteugenols. In einem ca. 150 ccm fassenden Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g 15-prozentiger Natronlauge übergossen und durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade verseift. Den Inhalt des Becherglases gießt man noch warm in einen kleinen Scheidetrichter mit kurzem Abflußrohr und bringt nach vollkommener Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten die Eugenolnatriumlösung in das Becherglas zurück. Die im Scheidetrichter verbleibenden Sesquiterpene werden noch zweimal mit je 5 ccm 15-prozentiger Natronlauge gewaschen und die Laugen mit der Eugenolnatriumlösung vereinigt. Hierzu setzt man nun 6 g Benzoylchlorid und schüttelt kräftig um, bis das Reaktionsgemisch gleichmäßig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich unter starker Erwärmung in wenigen Minuten. Überschüssiges Benzoylchlorid zerstört man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der kristallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und läßt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergießt den im Becherglase zurückgehaltenen Kristallkuchen von neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise nochmals mit 50 ccm Wasser. Das überschüssige Natron sowie das Natronsalz ist dann entfernt.

Nachdem etwa auf das Filter gelangte Kristallblättchen in das Becherglas zurückgebracht worden sind, wird das noch feuchte Benzoyleugenol sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen und auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist; das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases wird solange fort-

[1]) Arch. der Pharm. 241 (1903), 592.

gesetzt, bis das Benzoyleugenol in kleinkristallinischer Form auskristallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und läßt das Filtrat in einen graduierten Zylinder laufen. Es werden bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt; man verdrängt die auf dem Filter noch im Kristallbrei vorhandene alkoholische Lösung durch so viel Alkohol von 90 Gewichtsprozent, daß das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° getrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90-prozentigen Alkohols werden bei 17° 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befunde hinzugezählt werden muß.

Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g) und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Bedingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöls an Eugenol nach der Formel:

$$\frac{4100 \cdot (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:

(Benzoyleugenol) (Eugenol)

268 : 164 = (a + 0,55) : Gefundene Menge Eugenol

$$\text{Eugenol} = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268}$$

$$\text{Daher } b : \frac{164 \cdot (a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164 \cdot (a + 0{,}55) \cdot 100}{268 \cdot b} = \frac{4100 \cdot (a + 0{,}55)}{67 \cdot b}$$

Bestimmung des freien Eugenols. 5 g Nelkenöl werden in 20 g Äther gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter schnell mit 20 g 15-prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Die Eugenolnatriumlösung bringt man hierauf in ein Becherglas, wäscht den die Sesquiterpene enthaltenden Äther noch zweimal mit je 5 g Natronlauge der gleichen Stärke nach, erwärmt die vereinigten alkalischen Lösungen zum Austreiben des gelösten

Äthers auf dem Wasserbade und benzoyliert sodann in der oben angegebenen Weise.

Hierdurch läßt sich sowohl das freie wie das als Ester im Nelkenöl enthaltene Eugenol ermitteln. Natürlich kann man die Thomssche Methode auch für jedes andere eugenolhaltige Öl anwenden, vorausgesetzt, daß es keine freien Alkohole enthält.

Methylzahl. Eine Anzahl ätherischer Öle enthält als wichtige Bestandteile Methyl- und Äthyläther von Phenolen und Säuren, deren Alkylgruppen nach der Zeiselschen Methode[1]) bestimmt werden können. Benedikt und Grüßner[2]) haben die quantitative Methoxylbestimmung zur praktischen und wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Öle empfohlen und ihre Brauchbarkeit an einer Reihe von Beispielen gezeigt. Sie bezeichnen als Methylzahl die Zahl, die angibt, wieviel mg Methyl 1 g Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. Dabei wird Äthyl, Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht. Die gewonnene Menge Jodsilber wird also in allen Fällen auf Methyl umgerechnet.

Die durch Kochen von 0,2 bis 0,3 g des zu untersuchenden Öls mit Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,70, der man nach Herzig[3]) 8 Proz. Essigsäure zusetzt) entstehenden Dämpfe von Jodmethyl werden in einem geeigneten Apparat zunächst durch erwärmtes Wasser geleitet, in dem etwas Phosphor suspendiert ist, damit etwa mitgerissene Joddämpfe zurückgehalten werden. Nachdem das Jodmethyl diese Vorlage passiert hat, wird es von einer alkoholischen Silbernitratlösung aufgefangen und das ausgeschiedene Jodsilber gewogen.

Für die Ausführung dieser Bestimmung ist ein sehr bequemer Apparat von L. Ehmann[4]) zusammengestellt worden.

Später hat Gregor[5]) vorgeschlagen, die Suspension des Phosphors in Wasser durch eine Lösung von je einem Teil Kaliumbicarbonat und arseniger Säure in 10 Teilen Wasser zu ersetzen, wodurch man nicht nur die Joddämpfe, sondern auch

[1]) Monatsh. f. Chem. **6** (1885), 989.

[2]) Chem. Ztg. **13** (1889), 872, 1087.

[3]) Monatsh. f. Chem. **9** (1888), 544.

[4]) Die Beschreibung nebst Abbildung befindet sich in der Chem. Ztg. **14** (1890), 1767.

[5]) Monatsh. f. Chem. **19** (1898), 116.

etwa mit übergerissene Jodwasserstoffsäure unschädlich macht. Zum Auffangen des Jodmethyls wendet Gregor eine mit Salpetersäure angesäuerte $^{1}/_{10}$Normal-Silbernitratlösung an und titriert die zur Fällung von Jodsilber nicht verbrauchte Silbermenge nach Volhard mit $^{1}/_{10}$Normal-Rhodankaliumlösung zurück.

Von den durch Benedikt und Grüßner untersuchten Ölen gaben keine Methylzahl: Wermutöl, Bittermandelöl, Angelikaöl, Bergamottöl, Kümmelöl, Citronenöl, Copaivabalsamöl, Corianderöl, Cubebenöl, Elemiöl, Eucalyptusöl, Geraniumöl, Wacholderbeeröl, Kirschlorbeeröl, Lavendelöl, Krauseminzöl, Pfefferminzöl, Weihrauchöl, Latschenkieferöl, Sadebaumöl, ostindisches und westindisches Sandelholzöl, Terpentinöl und Baldrianöl.

Hohe Methylzahlen lieferten Anisöl, Sternanisöl und Fenchelöl wegen ihres Gehalts an Anethol und Methylchavicol, Nelkenöl, Nelkenstielöl und Zimtblätteröl wegen ihres Eugenolgehalts. Bei Wintergrünöl wird die hohe Methylzahl durch das Methylsalicylat, bei Petersilienöl durch das Apiol und bei Calmusöl durch das Asaron[1]) veranlaßt.

Die Bestimmung ist nur bei ganz spiritusfreien Ölen anwendbar, da Äthylalkohol selbst eine Methylzahl gibt, woraus hervorgeht, daß man dieses Verfahren auch zum quantitativen Nachweis von Alkohol bei denjenigen Ölen benutzen kann, die im reinen Zustande keine Methoxylgruppen enthalten.[2])

[1]) Thoms u. Beckstroem, Berl. Berichte **35** (1902), 3191.

[2]) Die Methylzahlen einiger der von Benedikt und Grüßner untersuchten Öle können nur durch einen Gehalt an Alkohol erklärt werden. Es ist sehr zu bedauern, daß die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Öle nicht mit angegeben sind und man deshalb deren Reinheit nicht beurteilen kann. Bei dem in der angeführten Abhandlung mit No. 22 bezeichneten Ceylon-Zimtöl berechnen Benedikt und Grüßner aus der gefundenen Methylzahl 25,7 einen Gehalt von 28,1 °/₀ Eugenol. Da reines Ceylon-Zimtöl nur 4—8 °/₀ Eugenol enthält, so geht aus der Bestimmung hervor (vorausgesetzt, daß die Methylzahl von dem Eugenol allein herrührt), daß das Öl mit dem eugenolreichen Zimtblätteröl verfälscht war. Aus diesem Beispiel ersieht man, daß die mitgeteilten Methylzahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind. Es wäre daher eine dankenswerte Aufgabe, die Bestimmungen an Ölen, deren Reinheit vorher auf andere Weise festzustellen wäre, zu wiederholen, um dieser Methode die für praktische Zwecke notwendige Unterlage zu verschaffen. Für die wissenschaftliche Untersuchung ätherischer Öle ist die Methoxylbestimmung außerordentlich wertvoll, da sie Auskunft gibt über das Vorhandensein oder das Fehlen von Phenoläthern oder Säureestern, die eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe enthalten.

Cineolbestimmung. Zur quantitativen Bestimmung des Cineols sind außer der fraktionierten Destillation verschiedene Methoden empfohlen worden, die sich alle darauf gründen, daß Cineol mit gewissen anderen Verbindungen Additionsprodukte zu bilden vermag. Wir lassen die Beschreibung der einzelnen Verfahren hier folgen.

1. Destillationsmethode[1]). Das zu untersuchende Öl wird fraktioniert und die in Intervallen von 2 zu 2 Graden aufgefangenen Fraktionen in ein gutes Kältegemisch gestellt und bis auf —15 bis —18° abgekühlt. Dann versucht man sie durch Schütteln oder Berühren mit einem Cineolkristall zum Erstarren zu bringen. Der nach einstündigem Stehen im Kältegemisch flüssig bleibende Anteil wird durch eine in eine feine Spitze ausgezogene Pipette abgesaugt. Man erhält bei einiger Übung eine fast trockne Kristallmasse, von der man die letzten Flüssigkeitsspuren durch mehrfaches Durcheinanderschütteln der Kristalle entfernen kann. Das geschmolzene Cineol aller Fraktionen wird vereinigt und gewogen.

Da ein gewisser Teil des Cineols in dem Terpen gelöst bleibt, so läßt sich auf diese Weise nicht alles abscheiden. Die Methode ist deshalb nur dann anwendbar, wenn es sich darum handelt, unter mehreren Ölen das cineolreichste herauszufinden.

2. Bromwasserstoffmethode. In eine durch eine Kältemischung stark abgekühlte Lösung von 10 ccm Öl in 40 ccm leichtsiedendem Petroläther (Sdp. 35 bis 40°) leitet man so lange absolut trockne Bromwasserstoffsäure ein, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gebildete, reinweiße Bromwasserstoffcineol ($C_{10}H_{18}O \cdot HBr$) saugt man schnell mit der Saugpumpe ab und wäscht mit kaltem Petroläther nach. In die abgesogene Flüssigkeit leitet man von neuem Bromwasserstoffsäure ein, saugt den etwa gebildeten Niederschlag für sich ab und vereinigt ihn dann mit der Hauptmenge.

Zur Entfernung des Petroläthers wird das Bromwasserstoffcineol eine Viertelstunde lang in einem Vakuum belassen, sodann mit wenig Alkohol in ein Cassiakölbchen gespült und durch Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol bringt man durch

[1]) Helbings Pharmacological Record No. VIII, London 1892.

weiteren Wasserzusatz in den Kolbenhals und liest die Menge des Öles an der Skala ab. Durch Multiplikation mit 10 ergibt sich der Cineolgehalt des angewandten Öles in Volumprozenten.

3. Phosphorsäuremethode[1]), Vorschrift der neuen amerikanischen Pharmacopöe (U. S. Ph.), 8. Auflage. 10 ccm Öl werden in 50 ccm Petroläther gelöst und zu der stark gekühlten (Kältemischung) Lösung allmählich unter Umrühren konzentrierte Phosphorsäure hinzugesetzt, bis die sich abscheidende, weiße Verbindung ($C_{10}H_{18}O \cdot H_3PO_4$) einen gelblichen resp. rötlichen Farbenton annimmt. Sodann wird die Kristallmasse mit der Saugpumpe abgesogen, mit Petroläther gewaschen, durch Abpressen zwischen Tonplatten von den letzten flüssigen Anteilen befreit und mit Wasser zersetzt. Das abgeschiedene Cineol wird volumetrisch bestimmt und das Resultat auf Volumprozente umgerechnet.

Die Bromwasserstoff- wie die Phosphorsäuremethode leiden an dem Übelstande, daß die Additionsverbindungen mit Cineol sehr leicht zersetzlich sind, wodurch ihre quantitative Abscheidung erschwert wird. Infolgedessen sind, wie Schimmel & Co.[2]) durch Versuche an Gemischen von bekanntem Cineolgehalt feststellten, die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Resultate unzuverlässig, z. T. weichen sie sogar ganz erheblich von der Wirklichkeit ab. Immerhin wird die Bromwasserstoffmethode bei Gegenwart nur geringer Cineolmengen von Nutzen sein können, da hier sämtliche übrigen Methoden versagen.

4. Resorcinmethode. Im Laboratorium von Schimmel & Co.[3]) ist neuerdings ein Verfahren ausgearbeitet worden, welches darauf beruht, daß Cineol mit Resorcin ein in überschüssiger konzentrierter Resorcinlösung lösliches Additionsprodukt bildet.

[1]) Das Verfahren rührt von Helbing u. Passmore her, die aber kein Verdünnungsmittel anwandten. Helbings Pharmacological Record No. XXIV, London 1893. Kebler versuchte dadurch eine Verbesserung herbeizuführen, daß er das abgeschiedene und ausgepreßte Cineolphosphat mit Wasser zersetzte und die Säure mit Normalalkali titrierte. Americ. Journ. Pharm. **70** (1898), 492. Bedenkt man, wie schwer die dickflüssige Phosphorsäure aus dem zähen Cineol-Phosphorsäurekuchen quantitativ zu entfernen ist, so kann man auch dieser Abänderung kein Vertrauen entgegenbringen.

[2]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 30.

[3]) Bericht von Schimmel & Co. Oktober **1907**, 31; Wiegand u. Lehmann, Chem. Ztg. **32** (1908), 109; Bericht von Schimmel & Co. April **1908**, 44.

Man verfährt folgendermaßen: 10 ccm Öl werden in einem 100 ccm fassenden Cassiakölbchen (Fig. 75 S. 602) mit so viel 50-prozentiger Resorcinlösung versetzt, daß das Kölbchen zu etwa $^4/_5$ gefüllt ist. Die Mischung wird 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt, die nicht in Reaktion getretenen Anteile des Öls durch Nachfüllen von Resorcinlösung in den Kolbenhals gebracht und durch öfteres Drehen und Beklopfen des Cassiakölbchens dafür gesorgt, daß auch die an den Gefäßwandungen haftenden Öltropfen an die Oberfläche steigen. Nachdem sich die Resorcinlösung vollständig geklärt hat, was meist erst nach mehreren Stunden der Fall ist, liest man das abgeschiedene Ölvolumen ab und findet durch Subtraktion desselben von 10 den Cineolgehalt des angewandten Öls, der dann durch Multiplikation mit 10 in Volumprozenten ausgedrückt wird. Sehr cineolreiche Öle verdünnt man zweckmäßig vorher mit dem gleichen Volumen Terpentinöl, da das Cineolresorcin sonst bisweilen auskristallisiert, sodaß die ganze Flüssigkeit erstarrt und die Bestimmung vereitelt wird.

In der vorstehenden Form ist das Verfahren nur bei solchen Ölen anwendbar, die neben Cineol keine nennenswerten Mengen sauerstoffhaltiger Körper (Alkohole, Aldehyde) enthalten, da das Resorcin letztere ebenfalls löst und die Resultate dann zu hoch ausfallen. In allen anderen Fällen nimmt man die Bestimmung nicht mit dem ursprünglichen Öl vor, sondern mit der Cineol-Fraktion. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm Öl aus einem Ladenburgschen Dreikugelkolben (Fig. 71, S. 585) in der Weise destilliert, daß in der Sekunde etwa ein Tropfen fällt. Die zwischen 170 und 190° siedenden Anteile, die das gesamte Cineol des Öls enthalten, werden gesondert aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt. Man ermittelt sodann den Cineolgehalt dieser Fraktion in der oben beschriebenen Weise und rechnet ihn auf das ursprüngliche Öl um. Wiegand und Lehmann stellten an entsprechend gewählten Gemischen von bekanntem Cineolgehalt fest, daß hierbei Fehler von höchstens 2 % vorkommen.

Stehen nur kleine Mengen Öl zur Verfügung, so kann man auch so verfahren, daß man das Cineol als feste Resorcinverbindung abscheidet und letztere zersetzt. Bei einiger Übung lassen sich auch auf diese Weise annehmbare Werte erhalten, wenn auch nicht immer mit gleicher Sicherheit wie nach der

eben beschriebenen Fraktionierungsmethode. Vorzuziehen ist sie auf alle Fälle der Phosphorsäuremethode, da das Additionsprodukt mit Resorcin bedeutend beständiger ist als das mit Phosphorsäure.

10 ccm Öl werden mit 20 ccm 50-prozentiger Resorcinlösung vermischt und die — ev. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — enstandene Kristallmasse zu einem gleichförmigen Brei verrührt. Sodann wird scharf abgesaugt und zur Entfernung der letzten Ölspuren zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Der Preßkuchen wird in einem Becherglase unter vorsichtigem Erwärmen mit Alkalilauge zersetzt und die Flüssigkeit schließlich quantitativ in ein Cassiakölbchen gebracht, wobei man sich eines Trichterchens mit langem, bis zum Boden des Kölbchens reichenden Rohr bedient. Nach dem Auffüllen wird das Volumen des abgeschiedenen Cineols abgelesen und durch Multiplikation mit 10 der Gehalt in Volumprozenten festgestellt.

Das zur Bestimmung verwendete Resorcin kann wieder regeneriert werden, indem man die vorher von dem nicht in Reaktion getretenen Öl getrennte Lösung mit Wasserdampf behandelt, wobei das Cineol überdestilliert. Die zurückbleibende Resorcinlösung wird eingedampft; das so wiedergewonnene Resorcin kann zu neuen Bestimmungen benutzt werden.

Blausäurebestimmung. Der qualitative Blausäurenachweis wurde schon auf S. 551 besprochen. Quantitativ bestimmt man die Säure am besten auf gewichtsanalytischem Wege: Etwa 1 g Öl wird genau abgewogen und in der 10- bis 20-fachen Menge Alkohols gelöst. Die Lösung versetzt man zunächst mit 10 g chlorfreier alkoholischer Ammoniaklösung, um das Phenyloxyacetonitril aufzuschließen, da sonst nur ein Teil der vorhandenen Blausäure bestimmt werden würde[1]). Nach kurzem Stehen fügt man eine wäßrige Lösung von Silbernitrat hinzu und säuert mit Salpetersäure an[2]). Nachdem sich die Flüssigkeit

[1]) Kremers u. Schreiner, Pharm. Review 14 (1896), 196.

[2]) Bei starkem Blausäuregehalt scheidet sich aus der ammoniakalisch-alkoholischen Lösung auf Zusatz von Silbernitrat sehr bald ein feinkristallinischer Niederschlag von Silbercyanid-Ammoniak, NH_3AgCN, aus. Um dem zuvorzukommen, muß das Ansäuern mit Salpetersäure unmittelbar nach Zusatz der Silbernitratlösung geschehen.

geklärt hat, sammelt man das Cyansilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Hat man s Gramm Öl angewandt und a Gramm Cyansilber gefunden, so ergibt sich der Prozentgehalt des Öles an Blausäure aus folgender Formel:

$$\% \, HCN = \frac{a \cdot 20{,}179}{s}$$

Bequemer, aber weniger genau, weil die Endreaktion nur schwierig mit der nötigen Sicherheit zu erkennen ist, ist die Vielhabersche[1]) maßanalytische Bestimmungsmethode. Das für Bittermandelwasser häufig angewandte Liebigsche Verfahren ist beim Öle ganz unbrauchbar.

Die Bestimmung geschieht folgendermaßen: Eine genau gewogene, ca. 1 g betragende Menge Öl wird mit etwa 10 ccm Wasser angeschüttelt und zur Spaltung des vorhandenen Cyanhydrins mit etwas frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd versetzt. Nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 10-prozentiger Kaliumchromatlösung titriert man langsam mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung — unter fortwährendem Schütteln, um das Öl in innige Berührung mit der Mischung zu bringen —, bis die rote Farbe des Silberchromats das Ende der Reaktion anzeigt. Jedes ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0027018 g Blausäure. Den Prozentgehalt ermittelt man nach der Formel:

$$\% \, HCN = \frac{0{,}27018 \cdot b}{s}$$

Hierbei bedeutet b die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung und s die zur Bestimmung verwendete Ölmenge in Grammen.

Für die Praxis dürfte die maßanalytische Methode im allgemeinen genügen. Sie ist von der amerikanischen Pharmakopöe (U. S. Ph.) zur Feststellung des Blausäuregehalts von Bittermandelöl aufgenommen worden. Die U. S. Ph. gibt als Faktor 0,002684 an. Die Unterschiede rühren daher, daß bei obiger Berechnung die Atomgewichte auf O = 16 bezogen sind, während die U. S. Ph. sie auf H = 1 bezieht.

[1]) Arch. der Pharm. **213** (1878), 408.

Auf eine von Runne[1]) veröffentlichte kritische Besprechung aller zur Bestimmung von Blausäure in Bittermandelwasser vorgeschlagenen gewichts- und massanalytischen Methoden sei des Interesses wegen aufmerksam gemacht.

Senfölbestimmung. Den Gehalt an Senföl kann man entweder dadurch ermitteln, daß man es als Thiosinamin zur Wägung bringt, oder besser durch Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei ebenfalls intermediär Thiosinamin entsteht, das dann aber gleich, unter Abscheidung von Schwefelsilber, weiter zerlegt wird. Im letzteren Falle unterscheidet man wieder eine gravimetrische Bestimmung (Wägung des ausgeschiedenen Schwefelsilbers) und eine titrimetrische (Verwendung von $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung und Zurücktitrieren des überschüssigen Silbernitrats). In der Praxis ist fast nur dieses titrimetrische Verfahren im Gebrauch, doch sollen der Vollständigkeit wegen auch die beiden anderen Methoden hier beschrieben werden.

Thiosinaminmethode[2]). Schüttelt man 3 g Senföl und 3 g Weingeist mit 6 g Ammoniakflüssigkeit in einem Kölbchen zusammen, so klärt sich das Gemisch nach einigen Stunden in der Kälte (rasch bei 50°) und gibt gewöhnlich ohne Färbung Kristalle von Thiosinamin. Von den Kristallen gieße man die gelbe Mutterlauge ab und dampfe letztere nach und nach auf dem Wasserbade ein, indem man erst dann wieder eine neue Menge Flüssigkeit zugibt, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Alsdann bringe man auch die Kristalle in das Abdampfschälchen und erwärme dieses, nachdem man auch den letzten Inhalt des Kölbchens noch mit Weingeist in das Schälchen gegespült hat, auf dem Wasserbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das in dieser Weise erhaltene, 3,25 bis höchstens 3,5 g (entsprechend einem Gehalt von 92,6 bis 100 % Isothiocyanallyl) betragende Thiosinamin ist nach dem Erkalten eine bräunliche, bei 70° schmelzende Kristallmasse mit lauchartigem, durchaus nicht scharfem Geruche. In 2 Teilen warmen Wassers löst sich die Masse zu einer blaues Lackmuspapier nicht

---

[1]) Apotheker Ztg. **24** (1909), 288, 297, 306, 314, 325, 333, 344, 356.

[2]) Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs III. 1890.

verändernden Flüssigkeit von etwas bitterem, nicht nachhaltigem Geschmacke auf.

Zu beachten ist, daß hierbei etwa vorhandener Schwefelkohlenstoff mit als Thiosinamin bestimmt wird, da er mit Ammoniak nach der Gleichung reagiert:

$$\underset{\text{Schwefelkohlenstoff}}{CS_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH_3} = \underset{\text{Rhodanammonium}}{(NH_4)SCN} + \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH_4)_2S}$$

und die entstehenden Produkte beim Eindampfen größtenteils im Rückstande bleiben. Beträgt dieser mehr als 3,5 g, so ist ein unzulässiger Schwefelkohlenstoffgehalt wahrscheinlich, besonders wenn die Masse nach Schwefelammonium riecht.

Berechnen lässt sich der Prozentgehalt an Isothiocyanallyl nach der Formel:

$$\frac{a \cdot 85{,}34}{s}$$

Hierbei bedeutet a die gefundene Thiosinaminmenge und s die angewandte Senfölmenge in Grammen.

Kremel[1]) hat vorgeschlagen, Ammoniak von bestimmtem Gehalt zu verwenden und die zur Thiosinaminbildung nicht verwendete Menge durch Titrieren mit Halbnormalsäure zu ermitteln. Über die Brauchbarkeit dieser Methode scheinen praktische Erfahrungen nicht vorzuliegen.

Bestimmung mit ammoniakalischer Silberlösung.

a) Titrimetrische Methode. Etwa 5 g (genau gewogen) einer Lösung von 1 g Senföl in 49 g Spiritus werden in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung und 10 ccm Ammoniakflüssigkeit ($d_{15°}$ 0,960) versetzt, der Kolben mit einem als Rückflußkühler dienenden, 1 m langen Steigrohr versehen und 1 Stunde lang auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Sodann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure ($d_{15°}$ 1,153) und etwas Ferriammoniumsulfatlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung titriert, bis eben bleibende Rotfärbung eintritt. Um die im ganzen in Reaktion getretene Menge Silberlösung zu erfahren, ist die Anzahl der verbrauchten ccm Rhodanammoniumlösung zu verdoppeln und das Produkt von 50 zu subtrahieren.

[1]) Pharm. Post 21 (1888), 828.

Haben s Gramm der alkoholischen Senföllösung a ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung verbraucht, so ist der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl

$$\frac{a \cdot 24{,}78}{s}$$

Der hierbei sich abspielende Prozeß ist folgender: Zunächst entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Senföl Thiosinamin:

$$CSNC_3H_5 + NH_3 = C:S\begin{array}{l}\diagup NHC_3H_5\\ \diagdown NH_2\end{array}$$

letzteres wird durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung in Allylcyanamid und Schwefelwasserstoff gespalten:

$$C:S\begin{array}{l}\diagup NHC_3H_5\\ \diagdown NH_2\end{array} = CNNHC_3H_5 + H_2S.$$

Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem vorhandenen Silberoxyd zu Ag_2S.

Im Zusammenhang läßt sich der Prozeß durch nachstehendes Formelbild veranschaulichen:

$$CSNC_3H_5 + 3NH_3 + 2AgNO_3 = Ag_2S + CNNHC_3H_5 + 2NH_4NO_3.$$

Das Prinzip dieser Methode stammt von E. Dieterich[1]), der jedoch die Bestimmung gravimetrisch durch Wägung des Schwefelsilbers vornehmen ließ (s. u.). Gadamer[2]) übertrug sie dann auf die Maßanalyse. Entsprechend der Dieterichschen Vorschrift wurde die Mischung aber nicht erwärmt, sondern blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. K. Dieterich[3]) sowohl wie Firbas[4]) machten darauf aufmerksam, daß die Umsetzung des Thiosinamins mit Silbernitrat nach 24-stündigem Stehen in der Kälte noch nicht vollständig ist, und daß nur dann richtige Werte erhalten werden, wenn man die Mischung nach dem

[1]) Helfenberger Annalen **1886**, 59.

[2]) Arch. der Pharm. **237** (1899), 110. Vgl. auch Arch. der Pharm. **246** (1908), 59, Anm. 2.

[3]) Pharm. Ztg. **45** (1900), 768.

[4]) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. **58** (1904), 222.

Stehen noch einige Zeit erwärmt. Kuntze[1]) stellte später fest, daß bei gewöhnlicher Temperatur neben Schwefelsilber stets mehr oder weniger von der Silberverbindung des Allylsulfocarbaminsäureäthylesters entsteht, wobei für 1 Mol. Senföl 1 Atom Silber in Betracht kommt, während zur Bildung des Schwefelsilbers für 1 Mol. Senföl 2 Atome Silber erforderlich sind. Die Folge davon ist, daß man weniger Silbernitratlösung gebraucht als bei vollständiger Umsetzung und daß mithin die Resultate zu niedrig ausfallen.

Vermieden wird die Ausscheidung von Thiourethansilber dadurch, daß man bei höherer Temperatur arbeitet und zwar erhält man nach Kuntze die besten Resultate, wenn man wie oben angegeben verfährt und die Mischung sogleich 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Reduktion der Silberlösung beim Kochen mit Alkohol ist nach den von Kuntze angestellten Versuchen nicht zu befürchten.

b) Gravimetrische Methode. Wie schon erwähnt, rührt die Bestimmung des Isothiocyanallyls mit ammoniakalischer Silberlösung von E. Dieterich (loc. cit.) her, der aber den Gehalt dadurch feststellt, daß er das abgeschiedene Schwefelsilber zur Wägung bringt. K. Dieterich[2]) hat das Verfahren später etwas modifiziert. Man verfährt zunächst genau wie bei der titrimetrischen Methode, nur braucht man natürlich keine eingestellte Silberlösung anzuwenden. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn durch Filtrieren der heißen Flüssigkeit auf einem vorher nacheinander mit Ammoniak, heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen, getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit heißem Wasser lege artis aus, verdrängt die wäßrige Flüssigkeit mit starkem Alkohol und diesen wieder mit Äther. Der so behandelte Niederschlag wird bei ca. 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Prozentgehalt des Öles an Isothiocyanallyl ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{a \cdot 39{,}995}{s}$$

a = Menge des gefundenen Schwefelsilbers in Grammen,
s = angewandte Senfölmenge in Grammen.

---

[1]) Arch. der Pharm. **246** (1908), 58.

[2]) Helfenberger Annalen **1900**, 182.

Nach Kuntze (loc. cit.) soll man bei dieser Methode auch dann brauchbare Werte erhalten, wenn man die Mischung ohne zu erwärmen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Obgleich, wie oben angeführt, unter diesen Umständen neben Schwefelsilber auch Thiourethansilber entsteht, so ist das doch nur von unbedeutendem Einfluß auf das Resultat, da die Molekulargewichte dieser beiden Verbindungen (248 und 252) nahe beieinander liegen. Wie wir gesehen haben, können bei der titrimetrischen Methode dadurch erhebliche Fehler zu stande kommen.

Prüfung auf Chlor. Eine bei der Untersuchung von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl, sowie verschiedenen Präparaten wichtige Prüfung ist die auf das Vorhandensein gechlorter Produkte. Während es sich bei den beiden Ölen darum handelt, etwaige Verfälschungen mit dem gewöhnlichen technischen Benzaldehyd nachzuweisen, soll uns diese Prüfung bei den betreffenden Präparaten über deren Reinheitsgrad Auskunft geben. Die hauptsächlichsten hierhergehörigen Verbindungen sind Benzylalkohol, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Zimtaldehyd, synthetischer Campher und Benzylacetat.

Sogenannte Beilsteinsche Probe. Ein an einem Platindraht befestigtes Kupferoxydstückchen wird mit dem Öl befeuchtet und in den äußeren Teil einer Bunsenflamme gehalten. Sobald der Kohlenstoff verbrannt ist, beobachtet man bei Gegenwart von Chlor eine grüne bis blaugrüne Färbung der Flamme, die durch verdampfendes Chlorkupfer verursacht wird und deren Intensität und Dauer von der Menge des Chlors abhängt.

Kalkprobe. Das zu prüfende Öl wird innig mit etwa der zehnfachen Menge chlorfreien gebrannten Marmors[1]) verrieben und die Mischung einige Zeit schwach im Tiegel geglüht. Etwa vorhandenes Chlor wird hierbei an Calcium gebunden. Man löst in Salpetersäure und prüft die filtrierte Lösung in der üblichen Weise mit Silbernitrat.

Verbrennungsmethode[2]). Sie besteht darin, daß man das betreffende Öl verbrennt und die Verbrennungsprodukte auf Salzsäure prüft. Ein etwa 5×6 cm großes, fidibusartig zusammengefaltetes Stück Filtrierpapier wird mit dem Öle getränkt, der

[1]) Statt des Marmors kann man auch chlorfreie calcinierte Soda verwenden.

[2]) Vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1890, 99 und Oktober 1904, 57.

Überschuß an letzterem abgeschleudert und das Papier in eine kleine Porzellanschale gebracht, die in einer größeren von etwa 20 cm Durchmesser steht. Man zündet das Papier an und stürzt schnell ein bereit gehaltenes, etwa 2 Liter fassendes, innen mit destilliertem Wasser befeuchtetes Becherglas darüber. Die Größenverhältnisse müssen so gewählt sein, daß der Rand der größeren Schale den des Becherglases noch etwas überragt. Nach dem Erlöschen der Flamme läßt man das Becherglas noch eine Minute darüber und spült sodann die Verbrennungsprodukte, die sich an den feuchten Wandungen des Becherglases niedergeschlagen haben, mit wenig (10 ccm) destilliertem Wasser auf ein Filter. Das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte Filtrat muß auf Zusatz von Silbernitratlösung klar bleiben.

Diese Methode hat sich speziell bei der Untersuchung von ätherischen Ölen vorzüglich bewährt, selbst die geringsten Spuren von Chlorverbindungen sind hiermit noch zu erkennen. Der Sicherheit wegen mache man aber stets die Gegenprobe mit einem reinen Destillat, da Täuschungen vorkommen können, wenn das Wasser und die Gefäße nicht vollständig frei von Salzsäureverbindungen sind. Vor der Kalkprobe hat sie den Vorzug, bequemer ausführbar zu sein, besonders dann, wenn man viele Öle zu prüfen hat.

Bei blausäurehaltigen Ölen kann unter Umständen die Blausäure zu Irrtümern Veranlassung geben, indem unverbrannte Blausäure von den Verbrennungsprodukten mitgerissen und von dem an der Innenwandung des Becherglases befindlichen Wasser aufgenommen wird. Bei der Prüfung mit Silbernitrat tritt dann auch bei reinen Ölen eine Trübung ein, die aber nicht durch $AgCl$, sondern durch $AgCN$ hervorgerufen ist. Zum Unterschied von $AgCl$ verschwindet die durch $AgCN$ verursachte Trübung, wenn man die Flüssigkeit vorsichtig bis nahe zum Sieden erwärmt.

Während die Verbrennungsmethode bei Ölen wesentlich empfindlicher ist und viel zuverlässigere Resultate gibt als die Beilsteinsche Probe, soll sich nach Stephan[1]) zur Prüfung des künstlichen Camphers auf Chlor die letztere besser eignen.

Die quantitative Bestimmung vorhandenen Chlors kann nach der bekannten, von Carius angegebenen Methode erfolgen.

---

[1]) Vgl. Lohmann, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. **19** (1909), 222.

Eine bestimmte Menge des Öles wird mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt und das dabei gebildete Chlorsilber gewogen.

Der Nachweis einiger häufig vorkommender Verfälschungsmittel.

Terpentinöl. Als das am meisten angewandte Verfälschungsmittel ist das Terpentinöl anzusehen. Häufig kann es durch seinen charakteristischen Geruch erkannt werden, vornehmlich bei Ölen, die kein Pinen, das ja den Hauptbestandteil des Terpentinöls bildet, enthalten. Im allgemeinen bewirkt seine Gegenwart Veränderungen des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit, der Siedetemperatur und des optischen Drehungsvermögens. Hierbei ist zu beachten, daß es sowohl rechts- wie linksdrehende Terpentinöle gibt.

Der strikte Nachweis von Terpentinöl in Ölen, die im reinen Zustande kein Pinen enthalten, wird durch die Isolierung und Kennzeichnung des Pinens geführt. Man fraktioniert die um 160° siedenden Bestandteile heraus und stellt nach dem auf Seite 311 beschriebenen Verfahren das Pinennitrosochlorid sowie das Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin dar. Bei stark drehenden Fraktionen weist man das Pinen besser durch Oxydation zu Pinonsäure nach (S. 313), da die Ausbeute an Nitrosochlorid um so geringer ist, je stärker das Pinen dreht.

Enthält ein Öl schon an und für sich Pinen, so ist ein Terpentinölzusatz durch den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der niedrigst siedenden Fraktion des verfälschten mit dem entsprechenden Anteil eines reinen Öls zu erkennen. Ein Beispiel hierfür bietet der Nachweis von Terpentinöl im Rosmarinöl. (Siehe dieses.)

Cedernholz-, Copaiva- und Gurjunbalsamöl. Diese drei Öle gehören wegen ihrer Billigkeit und ihres schwachen Geruchs zu den beliebtesten und gefährlichsten Verfälschungsmitteln. Sie lassen sich aber durch ihre von vielen ätherischen Ölen stark abweichenden physikalischen Eigenschaften, nämlich die Schwerlöslichkeit in 70- bis 90-prozentigem oder noch stärkerem Alkohol, das hohe spez. Gewicht (über 0,900), die oberhalb 250° liegende Siedetemperatur und endlich durch ihr Drehungsvermögen in den meisten Fällen ohne Schwierigkeiten erkennen.

Alle drei Öle drehen mehr oder weniger stark nach links. Bei Copaivabalsamöl liegt der Drehungswinkel α_D zwischen — 7 und — 35° [1]), bei Cedernholzöl zwischen — 25 und — 44° und bei Gurjunbalsamöl zwischen — 35 und — 130° (!).

Auf chemischem Wege lassen sich bis jetzt nur Cedernholz- und Copaivabalsamöl nachweisen. Zu diesem Zwecke wird das Öl der fraktionierten Destillation unterworfen und die um 260° siedende Fraktion genauer untersucht. Das im Cedernöl enthaltene Cedren läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung in ein bei 160° schmelzendes Glykol, $C_{15}H_{26}O_2$, überführen, während das im Copaivabalsamöl vorhandene Caryophyllen als Caryophyllenhydrat (Smp. 94 bis 96°, siehe S. 351) charakterisiert werden kann. Für den Nachweis von Gurjunbalsamöl ist vielleicht eine Beobachtung von Deussen und Philipp [2]) verwertbar, wonach die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entstehenden indifferenten Anteile eine bei 12 mm zwischen 170 und 180° siedende Fraktion enthalten, die ein bei 234° schmelzendes Semicarbazon, $C_{16}H_{27}N_3O$, liefert.

Alkohol. Der Zusatz von Alkohol zu einem ätherischen Öle hat immer die Erniedrigung des spezifischen Gewichts zur Folge. In Wasser fallende Tropfen eines spiritushaltigen Öles bleiben nicht klar und durchsichtig, wie dies bei reinen Ölen der Fall ist, sondern werden undurchsichtig und milchig getrübt.

Zum direkten Nachweis des Alkohols erhitzt man das verdächtige Öl bis zum beginnenden Sieden [3]), fängt die zuerst übergegangenen Tropfen in einem Reagensglase auf und filtriert, um mitgerissene Öltröpfchen zu entfernen, durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat macht man mit verdünnter Kalilauge stark alkalisch und versetzt es, nach dem Erwärmen auf 50 bis 60°, mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, bis zur bleibenden Gelbfärbung. Bei Gegenwart von Alkohol scheiden sich nach einiger Zeit auf dem Boden der Flüssigkeit Kriställchen von Jodoform ab.

[1]) Afrikanische Copaivabalsamöle deren Gegenwart durch den Nachweis von Cadinen (Siehe S. 346) erkannt werden kann, sind rechtsdrehend; nach den bisherigen Beobachtungen liegen die Werte zwischen + 16° 50′ und + 22° 26′. Auch sollen rechtsdrehende Gurjunbalsamöle vorkommen.

[2]) Liebigs Annalen **369** (1909), 56.

[3]) Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird nicht aller Spiritus ausgetrieben.

Zu beachten ist hierbei, daß auch andere Körper, wie Aldehyde, Aceton und Essigäther unter den angegebenen Bedingungen Jodoform geben.

Größere Mengen von Alkohol lassen sich aus ätherischen Ölen mit Wasser ausschütteln, aus dem der Alkohol wieder durch Destillation ausgetrieben und durch die Jodoformreaktion nachgewiesen werden kann. Nimmt man die Ausschüttlung in einem graduierten Zylinder vor, so entspricht die Zunahme der Wasserschicht ungefähr der Menge des Alkohols.

Statt Wasser verwendet man besser Kochsalzlösung oder Glycerin, weil bei diesen die beiden Schichten sich besser trennen, und eine genauere Ablesung möglich ist.

Die Größe des Alkoholgehalts kann man auch annähernd berechnen, wenn man das spezifische Gewicht des Öls vor und nach dem Ausschütteln mit Wasser bestimmt. Bezeichnet

d das spezifische Gewicht des Öls (bei 15°),

D das spezifische Gewicht des mit Wassser ausgeschüttelten Öls, und

s das spezifische Gewicht des Alkohols[1]),

so ergibt sich der Spiritusgehalt des Öls in Prozenten aus der Formel:

$$\frac{(D - d) \cdot 100}{D - s}.$$

Wie bereits auf S. 620 erwähnt wurde, läßt sich der Alkoholgehalt eines Öls, das selbst keine Methylzahl gibt, durch die Zeiselsche Methoxylbestimmungsmethode quantitativ bestimmen.

Fettes Öl. Mit fettem Öl versetzte ätherische Öle hinterlassen beim Verdunsten auf Papier einen dauernden Fettfleck. Bei hochsiedenden und schwerflüchtigen ätherischen Ölen bleiben jedoch manchmal ähnliche Rückstände, die zu Täuschungen Veranlassung geben können. Fettes Öl ist unlöslich in 90-prozentigem Alkohol[2]). Zur Trennung des fetten Öls vom ätherischen destilliert man letzteres mit Wasserdampf ab oder entfernt es durch Ver-

---

[1]) Die spezifischen Gewichte der verschiedenen Spiritusstärken sind auf S. 586 angegeben.

[2]) Nur Rizinusöl löst sich in 90-prozentigem Alkohol, ist aber unlöslich in 70-prozentigem sowie in Petroläther. Erwähnt sei auch, daß Rizinusöl schwach aktiv ist, α_D etwa $+5°$.

dunsten in einem offenen Schälchen auf dem Wasserbade, wobei zu berücksichtigen ist, daß manche ätherische Öle, wie Bergamott-, Citronen-, Pomeranzen-, Anis- und Sternanisöl, auch wenn sie nicht verfälscht sind, einen Rückstand von mehreren Prozenten hinterlassen; dasselbe ist bei verharzten Ölen der Fall.

Qualitativ weist man im Rückstande das Fett durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Reagensglase nach. Stechende Dämpfe von Acroleïn zeigen seine Gegenwart an. Beim Entzünden des Rückstandes auf einem Platinblech wird der charakteristische Geruch von angebranntem Fett wahrnehmbar.

Da die fetten Öle zwischen 180 und 200 liegende Verseifungszahlen geben, so kann die Menge des Fettzusatzes entweder im Öle selbst oder im Destillationsrückstande durch Verseifen annähernd quantitativ bestimmt werden.

Mit Kokosfett verfälschte Öle erstarren ganz oder teilweise im Kältegemisch. Kokosfett ist im Canangaöl, Citronellöl und Palmarosaöl angetroffen und auf diese Weise ermittelt worden.

Mineralöl, Petroleum. Mineralöl, Paraffinöl, Kerosen, Petroleum und Petroleumfraktionen sind in Alkohol unlöslich und deshalb in ätherischen Ölen ohne Schwierigkeit nachzuweisen; außerdem sind sie meist durch ihr niedriges spezifisches Gewicht zu erkennen. Mit Mineralöl versetztes Palmarosaöl löst sich nur zum Teil in 70-prozentigem Alkohol. Behandelt man den unlöslichen Rückstand nacheinander mit 90-prozentigem und absolutem Alkohol, so bleibt ein Öl zurück, daß sich zwar anfangs mit konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure bräunt, in der Hauptsache aber gegen diese Säuren, ebenso wie gegen Alkalien, beständig ist und beim Verseifen mit alkoholischem Kali keine Verseifungszahl gibt.

Der Siedepunkt der Mineralöle ist verschieden. Die Kohlenwasserstoffe des Brennpetroleums sieden ziemlich gleich mit den Terpenen. Niedriger siedende Fraktionen werden zuweilen zur Verfälschung des Terpentinöls benutzt. Höher, etwa um 250° siedendes Mineralöl ist im Citronellöl und im Gingergrasöl aufgefunden worden. Die Petroleumfraktionen von niedrigem Siedepunkt sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, die höheren jedoch nicht oder nur sehr wenig.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Mineralöl besteht darin, daß man das nach dem Wegoxydieren des äthe-

rischen Öls mit rauchender Salpetersäure Übrigbleibende wiegt, wie es bei Terpentinöl beschrieben ist. Nach Herzfeld[1]) eignet sich zum Abscheiden des Mineralöls konzentrierte Schwefelsäure besser als Salpetersäure, doch sind hierüber die Meinungen der einzelnen Autoren sehr geteilt. (Näheres hierüber siehe im zweiten Bande bei Terpentinöl). Zu bemerken ist, daß einige ätherische Öle, wie Rosenöl, Kamillenöl, Neroliöl und andere, größere oder kleinere Mengen von Paraffinen als natürliche Bestandteile enthalten.

Chloroform. Dieser Körper, der einige Male in ätherischen Ölen (z. B. im Cognacöl) aufgefunden worden ist, läßt sich durch Destillation auf dem Wasserbade isolieren und durch die Isonitrilreaktion nachweisen. Diese besteht darin, daß man eine kleine Menge des verdächtigen Destillats mit einigen Tropfen Anilin und alkoholischer Ätznatronlösung zusammenbringt und gelinde erwärmt. Bei Gegenwart von Chloroform entstehen die äußerst widerwärtig und betäubend riechenden Dämpfe des Isobenzonitrils.

Zusätze zur Erhöhung des Estergehalts. Die Bewertung mancher Öle, wie z. B. Bergamottöl und Lavendelöl, nach ihrem Estergehalt hat verschiedentlich dazu geführt, solchen Ölen zur scheinbaren Erhöhung des Estergehalts andere, billigere Ester oder auch organische Säuren zuzusetzen. Beobachtet wurden von derartigen Zusätzen bisher Benzoesäure, Salicylsäure, Ölsäure, Diäthylsuccinat, Triäthylcitrat, Glycerinmonoacetat, Äthyltartrat und Terpinylacetat.

Die Säuren geben sich durch die Erhöhung der Säurezahl zu erkennen, die bei den meisten Ölen sehr gering ist. Aus diesem Grunde wurde auch schon S. 590 darauf hingewiesen, daß es zweckmäßig ist, Säure- und Esterzahl der Öle getrennt zu bestimmen. Abscheiden lassen sich die Säuren dadurch, daß man das betreffende Öl mit verdünnter Sodalösung ausschüttelt, letztere vom Öle trennt und dann mit einer Mineralsäure zersetzt.

Der Nachweis der Ester geschieht auf verschiedene Weise. Meist verfährt man derart, daß man das Öl fraktioniert, die in Frage kommende Fraktion verseift und die Komponenten zu charakterisieren versucht, doch wendet man außerdem je nach

[1]) Zeitschr. f. öff. Chem. 9 (1903), 454. Nach Chem. Zentralbl. 1904, I. 548.

der Art des Esters noch besondere Methoden an; so führt beispielsweise eine fraktionierte Verseifung zur Entdeckung von etwa zugesetztem Terpinylacetat. Infolge der hohen spezifischen Gewichte der zum Verfälschen gebrauchten Ester machen sich derartige Öle in vielen Fällen schon durch ihre erhöhte Dichte verdächtig. Einzelheiten über Verfälschungen dieser Art finden sich im zweiten Bande dieses Werkes bei den betreffenden Ölen.

Tabelle I

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus den vor und nach dem Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen, sowie [illegible] Essigestern dieser Alkohole.

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,35	0,28	0,28	0,35	0,28	0,28	1
2	0,70	0,55	0,55	0,71	0,56	0,56	2
3	1,05	0,83	0,83	1,06	0,84	0,84	3
4	1,40	1,10	1,10	1,41	1,11	1,12	4
5	1,75	1,38	1,38	1,77	1,39	1,40	5
6	2,10	1,65	1,66	2,12	1,67	1,68	6
7	2,45	1,93	1,94	2,47	1,95	1,96	7
8	2,80	2,20	2,21	2,83	2,23	2,24	8
9	3,15	2,48	2,49	3,18	2,51	2,52	9
10	3,50	2,75	2,77	3,54	2,79	2,81	10
11	3,85	3,03	3,05	3,89	3,06	3,09	11
12	4,20	3,30	3,33	4,24	3,34	3,37	12
13	4,55	3,58	3,61	4,60	3,62	3,66	13
14	4,90	3,85	3,89	4,95	3,90	3,94	14
15	5,25	4,13	4,17	5,30	4,18	4,23	15
16	5,60	4,40	4,45	5,66	4,46	4,51	16
17	5,95	4,68	4,74	6,01	4,74	4,80	17
18	6,30	4,95	5,02	6,36	5,01	5,08	18
19	6,65	5,23	5,30	6,72	5,29	5,37	19
20	7,00	5,50	5,58	7,07	5,57	5,66	20
21	7,35	5,78	5,87	7,42	5,85	5,94	21
22	7,70	6,05	6,15	7,78	6,13	6,23	22
23	8,05	6,33	6,44	8,13	6,41	6,52	23
24	8,40	6,60	6,72	8,49	6,69	6,81	24
25	8,75	6,88	7,01	8,84	6,96	7,10	25
26	9,10	7,15	7,29	9,19	7,24	7,39	26
27	9,45	7,43	7,58	9,55	7,52	7,68	27
28	9,80	7,70	7,87	9,90	7,80	7,97	28
29	10,15	7,98	8,15	10,25	8,08	8,26	29
30	10,50	8,25	8,44	10,61	8,36	8,55	30

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,47	0,39	0,39	0,47	0,40	0,40	1
2	0,94	0,79	0,79	0,94	0,79	0,79	2
3	1,40	1,18	1,18	1,41	1,19	1,19	3
4	1,87	1,57	1,58	1,89	1,59	1,59	4
5	2,34	1,96	1,97	2,36	1,98	1,99	5
6	2,81	2,36	2,37	2,83	2,38	2,39	6
7	3,28	2,75	2,76	3,30	2,78	2,79	7
8	3,74	3,14	3,16	3,77	3,17	3,19	8
9	4,21	3,53	3,56	4,24	3,57	3,59	9
10	4,68	3,93	3,96	4,71	3,96	3,99	10
11	5,15	4,32	4,36	5,19	4,36	4,40	11
12	5,61	4,71	4,76	5,66	4,76	4,80	12
13	6,08	5,11	5,16	6,13	5,15	5,20	13
14	6,55	5,50	5,56	6,60	5,55	5,61	14
15	7,02	5,89	5,96	7,07	5,95	6,01	15
16	7,49	6,29	6,36	7,54	6,34	6,42	16
17	7,95	6,68	6,77	8,01	6,74	6,83	17
18	8,42	7,07	7,17	8,49	7,14	7,23	18
19	8,89	7,46	7,57	8,96	7,53	7,64	19
20	9,36	7,86	7,98	9,43	7,93	8,05	20
21	9,83	8,25	8,38	9,90	8,33	8,46	21
22	10,29	8,64	8,79	10,37	8,72	8,87	22
23	10,76	9,03	9,19	10,84	9,12	9,28	23
24	11,23	9,42	9,60	11,31	9,51	9,69	24
25	11,70	9,82	10,01	11,79	9,91	10,10	25
26	12,16	10,21	10,42	12,26	10,30	10,51	26
27	12,63	10,60	10,83	12,73	10,70	10,92	27
28	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28
29	13,57	11,39	11,65	13,67	11,49	11,75	29
30	14,04	11,79	12,06	14,14	11,89	12,17	30

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
31	10,85	8,53	8,73	10,96	8,64	8,84	31
32	11,20	8,80	9,02	11,31	8,91	9,13	32
33	11,55	9,08	9,31	11,67	9,19	9,43	33
34	11,90	9,35	9,59	12,02	9,47	9,72	34
35	12,25	9,63	9,88	12,37	9,75	10,01	35
36	12,60	9,90	10,17	12,73	10,03	10,31	36
37	12,95	10,18	10,47	13,08	10,31	10,60	37
38	13,30	10,45	10,76	13,44	10,59	10,90	38
39	13,65	10,73	11,05	13,79	10,86	11,19	39
40	14,00	11,00	11,34	14,14	11,14	11,49	40
41	14,35	11,28	11,63	14,50	11,42	11,78	41
42	14,70	11,55	11,93	14,85	11,70	12,08	42
43	15,05	11,83	12,22	15,20	11,98	12,38	43
44	15,40	12,10	12,51	15,56	12,26	12,68	44
45	15,75	12,38	12,81	16,91	12,54	12,97	45
46	16,10	12,65	13,10	16,26	12,81	13,27	46
47	16,45	12,93	13,40	16,62	13,09	13,57	47
48	16,80	13,20	13,69	16,97	13,37	13,87	48
49	17,15	13,48	13,99	17,32	13,65	15,17	49
50	17,50	13,75	14,29	17,68	13,93	14,47	50
51	17,85	14,03	14,58	18,03	14,21	14,77	51
52	18,20	14,30	14,88	18,39	14,49	15,07	52
53	18,55	14,58	15,18	18,74	14,76	14,38	53
54	18,90	14,85	15,48	19,09	15,04	15,68	54
55	19,25	15,13	15,77	19,45	15,32	15,98	55
56	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	56
57	19,95	15,68	16,38	20,15	15,88	16,59	57
58	20,30	15,95	16,68	20,51	16,16	16,89	58
59	20,65	16,23	16,98	20,86	16,44	17,20	59
60	21,00	16,50	17,28	21,21	16,71	17,50	60
61	21,35	16,78	17,58	21,57	16,99	17,81	61
62	21,70	17,05	17,88	21,92	17,27	18,11	62
63	22,05	17,33	18,18	22,27	17,55	18,42	63
64	22,40	17,60	18,49	22,63	17,83	18,73	64
65	22,75	17,88	18,79	22,98	18,11	19,04	65
66	23,10	18,15	19,10	23,34	18,39	19,34	66
67	23,45	18,43	19,40	23,69	18,66	19,65	67
68	23,80	18,70	19,70	24,04	18,94	19,96	68
69	24,15	18,98	20,01	24,40	19,22	20,27	69
70	24,50	19,25	20,32	24,75	19,50	20,58	70

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
31	14,51	12,18	12,47	14,61	12,28	12,58	31
32	14,98	12,57	12,88	15,08	12,68	13,00	32
33	15,45	12,96	13,29	15,55	13,08	13,41	33
34	15,91	13,35	13,71	16,02	13,48	13,83	34
35	16,38	13,75	14,12	16,50	13,88	14,25	35
36	16,85	14,14	14,54	16,97	14,27	14,67	36
37	17,32	14,54	14,95	17,44	14,66	15,09	37
38	17,79	14,93	15,37	17,91	15,06	15,51	38
39	18,25	15,32	15,78	18,38	15,46	15,93	39
40	18,71	15,71	16,20	18,86	15,86	16,35	40
41	19,18	16,10	16,62	19,33	16,25	16,77	41
42	19,65	16,50	17,04	19,80	16,65	17,19	42
43	20,12	16,89	17,46	20,27	17,05	17,61	43
44	20,59	17,28	17,88	20,74	17,44	18,04	44
45	21,05	17,68	18,30	21,21	17,84	18,46	45
46	21,52	18,07	18,72	21,69	18,24	18,89	46
47	21,99	18,46	19,14	22,16	18,63	19,32	47
48	22,46	18,85	19,56	22,63	19,03	19,74	48
49	22,93	19,25	19,98	23,10	19,43	20,17	49
50	23,39	19,64	20,41	23,57	19,82	20,59	50
51	23,86	20,03	20,83	24,04	20,22	21,02	51
52	24,33	20,42	21,26	24,51	20,62	21,45	52
53	24,80	20,82	21,68	24,99	21,01	21,88	53
54	25,26	21,21	22,11	25,46	21,41	22,31	54
55	25,73	21,60	22,54	25,93	21,81	22,74	55
56	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56
57	26,67	22,39	23,39	26,87	22,60	23,61	57
58	27,14	22,78	23,82	27,34	23,00	24,04	58
59	27,61	23,17	24,25	27,81	23,39	24,47	59
60	28,07	23,57	24,68	28,29	23,79	24,91	60
61	28,54	23,96	25,11	28,76	24,19	25,34	61
62	29,01	24,35	25,54	29,23	24,58	25,77	62
63	29,48	24,75	25,97	29,70	24,98	26,21	63
64	29,95	25,14	26,41	30,17	25,38	26,65	64
65	30,41	25,53	26,84	30,64	25,77	27,09	65
66	30,88	25,93	27,27	31,11	26,17	27,53	66
67	31,35	26,32	27,71	31,59	26,57	27,97	67
68	31,81	26,71	28,14	32,06	26,96	28,41	68
69	32,28	27,10	28,58	32,53	27,35	28,85	69
70	32,75	27,50	29,02	33,00	27,75	29,29	70

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	24,85	19,53	20,62	25,10	19,78	20,89	71
72	25,20	19,80	20,93	25,46	20,06	21,20	72
73	25,55	20,08	21,24	25,81	20,34	21,51	73
74	25,90	20,35	21,55	26,16	20,61	21,83	74
75	26,25	20,63	21,85	26,52	20,89	22,14	75
76	26,60	20,90	22,16	26,87	21,17	22,45	76
77	26,95	21,18	22,47	27,22	21,45	22,77	77
78	27,30	21,45	22,78	27,58	21,73	23,08	78
79	27,65	21,73	23,09	27,93	22,01	23,39	79
80	28,00	22,00	23,40	28,29	22,29	23,71	80
81	28,35	22,28	23,72	28,64	22,56	24,02	81
82	28,70	22,55	24,03	28,99	22,84	24,34	82
83	29,05	22,83	24,34	29,35	23,12	24,66	83
84	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,97	84
85	29,75	23,38	24,97	30,05	23,68	25,29	85
86	30,10	23,65	25,28	30,41	23,96	25,61	86
87	30,45	23,93	25,60	30,76	24,24	25,93	87
88	30,80	24,20	25,91	31,11	24,51	26,25	88
89	31,15	24,48	26,23	31,47	24,79	26,57	89
90	31,50	24,75	26,54	31,82	25,07	26,89	90
91	31,85	25,03	26,86	32,17	25,35	27,21	91
92	32,20	25,30	27,18	32,53	25,63	27,53	92
93	32,55	25,58	27,49	32,88	25,91	27,85	93
94	32,90	25,85	27,81	33,24	26,19	28,17	94
95	33,25	26,13	28,13	33,59	26,46	28,49	95
96	33,60	26,40	28,45	33,94	26,74	28,82	96
97	33,95	26,68	28,77	34,30	27,02	29,14	97
98	34,30	26,95	29,09	34,65	27,30	29,47	98
99	34,65	27,23	29,41	35,00	27,58	29,79	99
100	35,00	27,50	29,73	35,36	27,86	30,11	100
101	35,35	27,78	30,05	35,71	28,14	30,44	101
102	35,70	28,05	30,37	36,06	28,41	30,77	102
103	36,05	28,33	30,70	36,42	28,69	31,09	103
104	36,40	28,60	31,02	36,77	28,97	31,42	104
105	36,75	28,88	31,34	37,12	29,25	31,75	105
106	37,10	29,15	31,67	37,48	29,53	32,08	106
107	37,45	29,43	31,99	37,83	29,81	32,41	107
108	37,80	29,70	32,32	38,19	30,09	32,74	108
109	38,15	29,98	32,64	38,54	30,36	33,07	109
110	38,50	30,25	32,97	38,89	30,64	33,40	110

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	33,22	27,89	29,46	33,47	28,15	29,73	71
72	33,69	28,28	29,90	33,94	28,54	30,17	72
73	34,15	28,67	30,34	34,41	28,94	30,61	73
74	34,62	29,07	30,78	34,89	29,34	31,06	74
75	35,09	29,46	31,22	35,36	29,73	31,50	75
76	35,56	29,85	31,66	35,83	30,13	31,95	76
77	36,03	30,25	32,10	36,30	30,53	32,40	77
78	36,49	30,64	32,54	36,77	30,92	32,84	78
79	36,96	31,03	32,98	37,24	31,31	33,29	79
80	37,43	31,43	33,43	37,71	31,71	33,74	80
81	37,90	31,82	33,87	38,19	32,11	34,19	81
82	38,37	32,21	34,32	38,66	32,50	34,64	82
83	38,84	32,60	34,77	39,13	32,90	35,09	83
84	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84
85	39,77	33,39	35,66	40,07	33,69	35,99	85
86	40,24	33,78	36,11	40,54	34,09	36,44	86
87	40,70	34,18	36,56	41,01	34,49	36,90	87
88	41,17	34,57	37,01	41,49	34,88	37,35	88
89	41,64	34,96	37,46	41,96	35,28	37,80	89
90	42,11	35,36	37,92	42,43	35,68	38,26	90
91	42,57	35,75	38,37	42,90	36,08	38,71	91
92	43,04	36,14	38,82	43,37	36,47	39,17	92
93	43,51	36,53	39,27	43,84	36,87	39,63	93
94	43,98	36,92	39,73	44,31	37,26	40,09	94
95	44,45	37,32	40,18	44,79	37,66	40,55	95
96	44,92	37,71	40,64	45,26	38,05	41,01	96
97	45,39	38,10	41,10	45,73	38,45	41,47	97
98	45,85	38,50	41,55	46,20	38,85	41,93	98
99	46,32	38,89	42,01	46,67	39,24	42,39	99
100	46,79	39,29	42,47	47,14	39,64	42,86	100
101	47,26	39,68	42,93	47,61	40,04	43,32	101
102	47,72	40,07	43,39	48,09	40,43	43,78	102
103	48,19	40,46	43,85	48,56	40,83	44,24	103
104	48,66	40,85	44,32	49,03	41,23	44,71	104
105	49,13	41,25	44,78	49,50	41,63	45,18	105
106	49,59	41,64	45,24	49,97	42,02	45,65	106
107	50,06	42,04	45,70	50,44	42,42	46,12	107
108	50,53	42,43	46,16	50,91	42,81	46,59	108
109	51,00	42,82	46,63	51,39	43,21	47,06	109
110	51,46	43,21	47,10	51,86	43,61	47,53	110

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	38,85	30,53	33,30	39,25	30,92	33,73	111
112	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	112
113	39,55	31,08	33,95	39,95	31,48	34,39	113
114	39,90	31,35	34,28	40,31	31,76	34,73	114
115	40,25	31,63	34,61	40,66	32,04	35,06	115
116	40,60	31,90	34,94	41,01	32,31	35,39	116
117	40,95	32,18	35,27	41,37	32,59	35,73	117
118	41,30	32,45	35,60	41,72	32,87	36,06	118
119	41,65	32,73	35,93	42,07	33,15	36,40	119
120	42,00	33,00	36,26	42,43	33,43	36,73	120
121	42,35	33,28	36,60	42,78	33,71	37,07	121
122	42,70	33,55	36,93	43,14	33,99	37,41	122
123	43,05	33,83	37,26	43,49	34,26	37,75	123
124	43,40	34,10	37,60	43,84	34,54	38,08	124
125	43,75	34,38	37,93	44,20	34,82	38,42	125
126	44,10	34,65	38,27	44,55	35,10	38,76	126
127	44,45	34,93	38,60	44,90	35,38	39,10	127
128	44,80	35,20	38,94	45,26	35,66	39,44	128
129	45,15	35,48	39,27	45,61	35,94	39,78	129
130	45,50	35,75	39,61	45,96	36,21	40,13	130
131	45,85	36,03	39,95	46,32	36,49	40,47	131
132	46,20	36,30	40,29	46,67	36,77	40,81	132
133	46,55	36,58	40,63	47,02	37,05	41,16	133
134	46,90	36,85	40,97	47,38	37,33	41,50	134
135	47,25	37,13	41,31	47,73	37,61	41,84	135
136	47,60	37,40	41,65	48,09	37,89	42,19	136
137	47,95	37,68	41,99	48,44	38,16	42,53	137
138	48,30	37,95	42,33	48,79	38,44	42,88	138
139	48,65	38,23	42,67	49,15	38,72	43,23	139
140	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58	140
141	49,35	38,78	43,36	49,85	39,28	43,92	141
142	49,70	39,05	43,71	50,21	39,56	44,27	142
143	50,05	39,33	44,05	50,56	39,84	44,62	143
144	50,40	39,60	44,39	50,91	40,11	44,97	144
145	50,75	39,88	44,74	51,27	40,39	45,32	145
146	51,10	40,15	45,09	51,62	40,67	45,67	146
147	51,45	40,43	45,44	51,97	40,95	46,02	147
148	51,80	40,70	45,78	52,33	41,23	46,38	148
149	52,15	40,98	46,13	52,68	41,51	46,73	149
150	52,50	41,25	46,48	53,04	41,79	47,08	150

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	51,93	43,60	47,57	52,33	44,00	48,00	111
112	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112
113	52,87	44,39	48,50	53,27	44,80	48,94	113
114	53,34	44,78	48,97	53,74	45,19	49,42	114
115	53,81	45,17	49,44	54,21	45,59	49,89	115
116	54,28	45,57	49,91	54,69	45,99	50,36	116
117	54,74	45,96	50,39	55,16	46,38	50,84	117
118	55,21	46,35	50,86	55,63	46,78	51,32	118
119	55,68	46,74	51,33	56,10	47,18	51,80	119
120	56,14	47,14	51,81	56,57	47,57	52,28	120
121	56,61	47,53	52,28	57,04	47,97	52,76	121
122	57,08	47,92	52,76	57,51	48,36	53,24	122
123	57,55	48,32	53,23	57,99	48,76	53,72	123
124	58,01	48,71	53,71	58,46	49,16	54,20	124
125	58,48	49,10	54,18	58,93	49,55	54,68	125
126	58,95	49,50	54,66	59,40	49,95	55,17	126
127	59,42	49,89	55,14	59,87	50,35	55,65	127
128	59,89	50,28	55,62	60,34	50,74	56,13	128
129	60,36	50,67	56,11	60,81	51,14	56,62	129
130	60,82	51,07	56,59	61,28	51,54	57,10	130
131	61,29	51,46	57,07	61,75	51,93	57,59	131
132	61,76	51,85	57,55	62,22	52,33	58,08	132
133	62,23	52,25	58,03	62,70	52,73	58,57	133
134	62,70	52,64	58,52	63,17	53,12	59,06	134
135	63,16	53,03	59,00	63,64	53,52	59,55	135
136	63,63	53,42	59,49	64,11	53,92	60,04	136
137	64,10	53,82	59,98	64,59	54,31	60,53	137
138	64,57	54,21	60,47	65,06	54,71	61,02	138
139	65,04	54,60	60,96	65,53	55,11	61,51	139
140	65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140
141	65,97	55,39	61,94	66,47	55,90	62,50	141
142	66,44	55,78	62,43	66,94	56,30	63,00	142
143	66,90	56,18	62,93	67,41	56,69	63,50	143
144	67,37	56,57	63,42	67,89	57,09	64,00	144
145	67,84	56,96	63,92	68,36	57,49	64,50	145
146	68,31	57,35	64,41	68,83	57,88	65,00	146
147	68,78	57,75	64,91	69,30	58,28	65,50	147
148	69,25	58,14	65,40	69,77	58,68	66,00	148
149	69,72	58,53	65,90	70,24	59,07	66,50	149
150	70,18	58,93	66,40	70,71	59,46	67,00	150

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	47,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190

E. Z.	$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	70,65	59,32	66,90	71,19	59,86	67,51	151
152	71,12	59,71	67,40	71,66	60,26	68,01	152
153	71,58	60,10	67,90	72,13	60,65	68,52	153
154	72,05	60,50	68,40	72,60	61,05	69,02	154
155	72,52	60,89	68,90	73,07	61,45	69,53	155
156	72,99	61,28	69,41	73,54	61,84	70,04	156
157	73,46	61,68	69,91	74,01	62,24	70,55	157
158	73,92	62,07	70,42	74,49	62,64	71,06	158
159	74,39	62,46	70,92	74,96	63,03	71,57	159
160	74,86	62,86	71,43	75,43	63,43	72,08	160
161	75,33	63,25	71,93	75,90	63,83	72,59	161
162	75,80	63,64	72,44	76,37	64,22	73,10	162
163	76,26	64,03	72,95	76,84	64,62	73,62	163
164	76,73	64,42	73,46	77,31	65,02	74,13	164
165	77,20	64,82	73,97	77,78	65,41	74,65	165
166	77,67	65,21	74,49	78,26	65,81	75,16	166
167	78,14	65,60	75,00	78,73	66,21	75,68	167
168	78,60	66,00	75,52	79.20	66,60	76,20	168
169	79,07	66,39	76,03	79,67	67,00	76,72	169
170	79,54	66,79	76,55	80,14	67,39	77,24	170
171	80,01	67,18	77,06	80,61	67,79	77,76	171
172	80,48	67,57	77,58	81,08	68,19	78,28	172
173	80,94	67,96	78,10	81,56	68,58	78,81	173
174	81,41	68,35	78,62	82,03	68,98	79,33	174
175	81,88	68,75	79,14	82,50	69,38	79,85	175
176	82,35	69,14	79,66	82,97	69,77	80,38	176
177	82,81	69,54	80,18	83,44	70,17	80,91	177
178	83,28	69,93	80,70	83,91	70,57	81,43	178
179	83,75	70,32	81,23	84,38	70,96	81,96	179
180	84,21	70,71	81,75	84,86	71,36	82,49	180
181	84,68	71,10	82,28	85,33	71,76	83,02	181
182	85,15	71,50	82,80	85,80	72,15	83,55	182
183	85,62	71,89	83,33	86,27	72,55	84,09	183
184	86,09	72,28	83,86	86,74	72,95	84,62	184
185	86,56	72,68	84,39	87,21	73,34	85,15	185
186	87,03	73,07	84,92	87,68	73,74	85,69	186
187	87,49	73,46	85,45	88,16	74,14	86,22	187
188	87,96	73,86	85,98	88,63	74,53	86,76	188
189	88,43	74,25	86,51	89,10	74,93	87,30	189
190	88,89	74,64	87,05	89,57	75,32	87,84	190

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
191	66,85	52,53	61,31	67,53	53,21	62,10	191
192	67,20	52,80	61,68	67,89	53,49	62,48	192
193	67,55	53,08	62,06	68,24	53,76	62,86	193
194	67,90	53,35	62,43	68,59	54,04	63,24	194
195	68,25	53,63	62,81	68,95	54,32	63,63	195
196	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01	196
197	68,95	54,18	63,57	69,65	54,88	64,39	197
198	69,30	54,45	63,95	70,01	55,16	64,78	198
199	69,65	54,73	64,33	70,36	55,44	65,16	199
200	70,00	55,00	64,71	70,71	55,71	65,55	200
201	70,35	55,28	65,09	71,07	55,99	65,93	201
202	70,70	55,55	65,47	71,42	56,27	66,32	202
203	71,05	55,83	65,85	71,77	56,55	66,71	203
204	71,40	56,10	66,23	72,13	56,83	67,09	204
205	71,75	56,38	66,62	72,48	57,11	67,48	205
206	72,10	56,65	67,00	72,84	57,39	67,87	206
207	72,45	56,93	67,39	73,19	57,66	68,26	207
208	72,80	57,20	67,77	73,54	57,94	68,65	208
209	73,15	57,48	68,16	73,90	58,22	69,04	209
210	73,50	57,75	68,55	74,25	58,50	69,44	210
211	73,85	58,03	68,93	74,60	58,78	69,83	211
212	74,20	58,30	69,32	74,96	59,06	70,22	212
213	74,55	58,58	69,71	75,31	59,34	70,62	213
214	74,90	58,85	70,10	75,66	59,61	71,01	214
215	75,25	59,13	70,49	76,02	59,89	71,41	215
216	75,60	59,40	70,88	76,37	60,17	71,80	216
217	75,95	59,68	71,28	76,72	60,45	72,20	217
218	76,30	59,95	71,67	77,08	60,73	72,60	218
219	76,65	60,23	72,06	77,43	61,01	73,00	219
220	77,00	60,50	72,45	77,79	61,29	73,40	220
221	77,35	60,78	72,85	78,14	61,56	73,80	221
222	77,70	61,05	73,25	78,49	61,84	74,20	222
223	78,05	61,33	73,64	78,85	62,12	74,60	223
224	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00	224
225	78,75	61,88	74,44	79,55	62,68	75,40	225
226	79,10	62,15	74,84	79,91	62,96	75,81	226
227	79,45	62,43	75,23	80,26	63,24	76,21	227
228	79,80	62,70	75,63	80,61	63,51	76,62	228
229	80,15	62,98	76,03	80,97	63,79	77,02	229
230	80,50	63,25	76,44	81,32	64,07	77,43	230

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
191	89,36	75,03	87,58	90,04	75,72	88,38	191
192	89,83	75,42	88,12	90,51	76,12	88,92	192
193	90,30	75,82	88,65	90,98	76,51	89,46	193
194	90,77	76,21	89,19	91,46	76,91	90,00	194
195	91,24	76,60	89,73	91,93	77,31	90,54	195
196	91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196
197	92,17	77,39	90,81	92,87	78,10	91,64	197
198	92,64	77,78	91,35	93,34	78,50	92,18	198
199	93,11	78,17	91,89	93,81	78,89	92,73	199
200	93,57	78,57	92,44	94,28	79,29	93,28	200
201	94,04	78,96	92,98	94,76	79,68	93,83	201
202	94,51	79,35	93,53	95,23	80,08	94,38	202
203	94,98	79,75	94,07	95,70	80,48	94,93	203
204	95,44	80,14	94,62	96,17	80,87	95,48	204
205	95,91	80,53	95,17	96,64	81,26	96,03	205
206	96,38	80,92	95,72	97,11	81,66	96,59	206
207	96,85	81,32	96,27	97,58	82,06	97,14	207
208	97,32	81,71	96,82	98,05	82,45	97,70	208
209	97,79	82,10	97,37	98,52	82,85	98,25	209
210	98,25	82,50	97,92	99,00	83,25	98,81	210
211	98,72	82,89	98,48	99,47	83,64	99,37	211
212	99,19	83,28	99,03	99,94	84,04	99,93	212
213	99,66	83,67	99,59	100,41	84,44	100,49	213
214	100,12	84,07	100,14				214

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
231	80,85	63,53	76,84	81,67	64,35	77,83	231
232	81,20	63,80	77,24	82,03	64,63	78,24	232
233	81,55	64,08	77,64	82,38	64,91	78,65	233
234	81,90	64,35	78,05	82,74	65,19	79,06	234
235	82,25	64,63	78,45	83,09	65,46	79,47	235
236	82,60	64,90	78,86	83,44	65,74	79,88	236
237	82,95	65,18	79,27	83,80	66,02	80,29	237
238	83,30	65,45	79,67	84,15	66,30	80,71	238
239	83,65	65,73	80,08	84,50	66,58	81,12	239
240	84,00	66,00	80,49	84,86	66,86	81,53	240
241	84,35	66,28	80,90	85,21	67,14	81,95	241
242	84,70	66,55	81,31	85,56	67,41	82,36	242
243	85,05	66,83	81,72	85,92	67,69	82,78	243
244	85,40	67,10	82,13	86,27	67,97	83,20	244
245	85,75	67,38	82,54	86,62	68,25	83,61	245
246	86,10	67,65	82,96	86,98	68,53	84,03	246
247	86,45	67,93	83,37	87,33	68,81	84,45	247
248	86,80	68,20	83,78	87,69	69,09	84,87	248
249	87,15	68,48	84,20	88,04	69,36	85,29	249
250	87,50	68,75	84,62	88,39	69,64	85,71	250
251	87,85	69,03	85,03	88,75	69,92	86,14	251
252	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56	252
253	88,55	69,58	85,87	89,45	70,48	86,98	253
254	88,90	69,85	86,29	89,81	70,76	87,41	254
255	89,25	70,13	86,71	90,16	71,04	87,83	255
256	89,60	70,40	87,13	90,51	71,31	88,26	256
257	89,95	70,68	87,55	90,87	71,59	88,69	257
258	90,30	70,95	87,97	91,22	71,87	89,11	258
259	90,65	71,23	88,40	91,57	72,15	89,54	259
260	91,00	71,50	88,82	91,93	72,43	89,97	260
261	91,35	71,78	89,25	92,28	72,71	90,40	261
262	91,70	72,05	89,67	92,64	72,99	90,83	262
263	92,05	72,33	90,10	92,99	73,26	91,27	263
264	92,40	72,60	90,52	93,34	73,54	91,70	264
265	92,75	72,88	90,95	93,70	73,82	92,13	265
266	93,10	73,15	91,38	94,05	74,10	92,57	266
267	93,45	73,43	91,81	94,40	74,38	93,00	267
268	93,80	73,70	92,24	94,76	74,66	93,44	268
269	94,15	73,98	92,67	95,11	74,94	93,87	269
270	94,50	74,25	93,10	95,46	75,21	94,31	270

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
271	94,85	74,53	93,54	95,82	75,49	94,75	271
272	95,20	74,80	93,97	96,17	75,77	95,19	272
273	95,55	75,08	94,40	96,52	76,05	95,63	273
274	95,90	75,35	94,84	96,88	76,33	96,07	274
275	96,25	75,63	95,28	97,23	76,61	96,51	275
276	96,60	75,90	95,71	97,59	76,89	96,96	276
277	96,95	76,18	96,15	97,94	77,16	97,40	277
278	97,30	76,45	96,59	98,29	77,44	97,84	278
279	97,65	76,73	97,03	98,65	77,72	98,29	279
280	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73	280
281	98,35	77,28	97,91	99,35	78,28	99,18	281
282	98,70	77,55	98,35	99,71	78,56	99,63	282
283	99,05	77,83	98,80	100,06	78,84	100,08	283
284	98,40	78,10	99,24	—	—	—	—
285	99,75	78,38	99,68	—	—	—	—
286	100,10	78,65	100,13	—	—	—	—

Geranyltiglinat: $C_4H_7COOC_{10}H_{17}$.

E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester
1	0,42	21	8,85	41	17,28	61	25,71	81	34,13
2	0,84	22	9,27	42	17,70	62	26,13	82	34,55
3	1,26	23	9,69	43	18,12	63	26,55	83	34,98
4	1,69	24	10,11	44	18,54	64	26,97	84	35,40
5	2,11	25	10,54	45	18,96	65	27,39	85	35,82
6	2,53	26	10,96	46	19,38	66	27,81	86	36,24
7	2,95	27	11,38	47	19,80	67	28,23	87	36,66
8	3,37	28	11,80	48	20,23	68	28,65	88	37,09
9	3,79	29	12,22	49	20,65	69	29,08	89	37,51
10	4,21	30	12,64	50	21,07	70	29,50	90	37,93
11	4,63	31	13,06	51	21,49	71	29,92	91	38,35
12	5,05	32	13,49	52	21,91	72	30,34	92	38,77
13	5,47	33	13,91	53	22,33	73	30,76	93	39,19
14	5,90	34	14,33	54	22,75	74	31,18	94	39,62
15	6,32	35	14,75	55	23,18	75	31,61	95	40,04
16	6,74	36	15,17	56	23,60	76	32,03	96	40,46
17	7,16	37	15,59	57	24,02	77	32,45	97	40,88
18	7,58	38	16,01	58	24,44	78	32,87	98	41,30
19	8,01	39	16,44	59	24,87	79	33,29	99	41,72
20	8,43	40	16,86	60	25,29	80	33,71	100	42,14

Tabelle II

zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester unmittelbar aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge bei Anwendung von 1,50 g Öl.

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E.Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
0,1	1,87	0,79	0,65	0,51	0,51	0,66	0,52	0,52	0,87	0,73	0,73	0,88	0,74	0,74	1,87	0,1
0,2	3,73	1,57	1,30	1,02	1,02	1,32	1,04	1,04	1,74	1,46	1,47	1,76	1,48	1,48	3,73	0,2
0,3	5,60	2,36	1,96	1,54	1,54	1,98	1,56	1,57	2,62	2,20	2,21	2,64	2,22	2,22	5,60	0,3
0,4	7,47	3,15	2,61	2,05	2,06	2,64	2,08	2,09	3,49	2,93	2,95	3,52	2,96	2,97	7,47	0,4
0,5	9,33	3,93	3,26	2,56	2,58	3,30	2,60	2,61	4,36	3,66	3,69	4,40	3,70	3,72	9,33	0,5
0,6	11,20	4,72	3,92	3,08	3,10	3,96	3,12	3,14	5,24	4,40	4,44	5,28	4,44	4,48	11,20	0,6
0,7	13,07	5,50	4,57	3,59	3,63	4,62	3,64	3,68	6,11	5,13	5,19	6,16	5,18	5,23	13,07	0,7
0,8	14,93	6,29	5,22	4,10	4,15	5,28	4,16	4,21	6,98	5,86	5,94	7,04	5,92	5,98	14,93	0,8
0,9	16,80	7,08	5,88	4,62	4,68	5,94	4,68	4,74	7,86	6,60	6,69	7,92	6,66	6,74	16,80	0,9
1,0	18,67	7,86	6,53	5,13	5,21	6,60	5,20	5,27	8,73	7,33	7,44	8,80	7,40	7,50	18,67	1,0
1,1	20,53	8,65	7,18	5,64	5,73	7,26	5,72	5,81	9,60	8,06	8,19	9,68	8,14	8,26	20,53	1,1
1,2	22,40	9,44	7,84	6,16	6,25	7,92	6,24	6,35	10,48	8,80	8,95	10,56	8,88	9,03	22,40	1,2
1,3	24,27	10,23	8,49	6,67	6,79	8,58	6,76	6,89	11,35	9,53	9,71	11,44	9,62	9,80	24,27	1,3
1,4	26,13	11,01	9,14	7,18	7,32	9,24	7,28	7,43	12,22	10,26	10,47	12,32	10,36	10,57	26,13	1,4
1,5	28,00	11,80	9,80	7,70	7,86	9,90	7,80	7,97	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28,00	1,5
1,6	29,87	12,59	10,45	8,21	8,40	10,56	8,32	8,51	13,97	11,73	12,00	14,08	11,84	12,11	29,87	1,6
1,7	31,73	13,37	11,10	8,72	8,94	11,22	8,84	9,05	14,84	12,46	12,77	14,96	12,58	12,88	31,73	1,7
1,8	33,60	14,16	11,76	9,24	9,48	11,88	9,36	9,60	15,72	13,20	13,54	15,84	13,32	13,66	33,60	1,8
1,9	35,47	14,95	12,41	9,75	10,02	12,54	9,88	10,15	16,59	13,93	14,32	16,72	14,06	14,45	35,47	1,9
2,0	37,33	15,73	13,06	10,26	10,56	13,20	10,40	10,70	17,46	14,66	15,09	17,60	14,80	15,23	37,33	2,0
2,1	39,20	16,52	13,72	10,78	11,11	13,86	10,92	11,25	18,34	15,40	15,87	18,48	15,54	16,01	39,20	2,1
2,2	41,07	17,31	14,37	11,29	11,65	14,52	11,44	11,80	19,21	16,13	16,65	19,36	16,28	16,80	41,07	2,2
2,3	42,93	18,09	15,02	11,80	12,20	15,18	11,96	12,36	20,08	16,86	17,43	20,24	17,02	17,58	42,93	2,3
2,4	44,80	18,88	15,68	12,32	12,75	15,84	12,48	12,91	20,96	17,60	18,21	21,12	17,76	18,37	44,80	2,4
2,5	46,67	19,67	16,33	12,83	13,30	16,50	13,00	13,47	21,83	18,33	19,00	22,00	18,50	19,17	46,67	2,5
2,6	48,53	20,45	16,98	13,34	13,85	17,16	13,52	14,03	22,70	19,06	19,79	22,88	19,24	19,97	48,53	2,6
2,7	50,40	21,24	17,64	13,86	14,41	17,82	14,04	14,59	23,58	19,80	20,58	23,76	19,98	20,76	50,40	2,7
2,8	52,27	22,03	18,29	14,37	14,96	18,48	14,56	15,15	24,45	20,53	21,37	24,64	20,72	21,56	52,27	2,8
2,9	54,13	22,81	18,94	14,88	15,51	19,14	15,08	15,72	25,32	21,26	22,16	25,52	21,46	22,36	54,13	2,9
3,0	56,00	23,60	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56,00	3,0

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
3,1	57,87	24,39	20,25	15,91	16,63	20,46	16,12	16,85	27,07	22,73	23,76	27,28	22,94	23,98	57,87	3,1
3,2	59,73	25,17	20,90	16,42	17,20	21,12	16,64	17,42	27,94	23,46	24,56	28,16	23,68	24,79	59,73	3,2
3,3	61,60	25,96	21,56	16,94	17,76	21,78	17,16	17,99	28,82	24,20	25,37	29,04	24,42	25,60	61,60	3,3
3,4	63,47	26,75	22,21	17,45	18,33	22,44	17,68	18,56	29,69	24,93	26,17	29,92	25,16	26,41	63,47	3,4
3,5	65,33	27,53	22,86	17,96	18,90	23,10	18,20	19,14	30,56	25,66	26,98	30,80	25,90	27,23	65,33	3,5
3,6	67,20	28,32	23,52	18,48	19,46	23,76	18,72	19,71	31,44	26,40	27,79	31,68	26,64	28,05	67,20	3,6
3,7	69,07	29,11	24,17	18,99	20,03	24,42	19,24	20,29	32,31	27,13	28,61	32,56	27,38	28,88	69,07	3,7
3,8	70,93	29,89	24,82	19,50	20,60	25,08	19,76	20,87	33,18	27,86	29,43	33,44	28,12	29,70	70,93	3,8
3,9	72,80	30,68	25,48	20,02	21,18	25,74	20,28	21,45	34,06	28,60	30,25	34,32	28,86	30,52	72,80	3,9
4,0	74,67	31,47	26,13	20,53	21,75	26,40	20,80	22,04	34,93	29,33	31,07	35,20	29,60	31,35	74,67	4,0
4,1	76,53	32,25	26,78	21,04	22,32	27,06	21,32	22,72	35,80	30,06	31,89	36,08	30,34	32,18	76,53	4,1
4,2	78,40	33,04	27,44	21,56	22,90	27,72	21,84	23,20	36,68	30,80	32,72	36,96	31,08	33,02	78,40	4,2
4,3	80,27	33,83	28,09	22,07	23,48	28,38	22,36	23,79	37,55	31,53	33,55	37,84	31,82	33,86	80,27	4,3
4,4	82,13	34,61	28,74	22,58	24,06	29,04	22,88	24,38	38,42	32,26	34,38	38,72	32,56	34,70	82,13	4,4
4,5	84,00	35,40	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,98	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84,00	4,5
4,6	85,87	36,19	30,05	23,61	25,24	30,36	23,92	25,57	40,17	33,73	36,05	40,48	34,04	36,38	85,87	4,6
4,7	87,73	36,97	30,70	24,12	25,82	31,02	24,44	26,16	41,04	34,46	36,89	41,36	34,78	37,23	87,73	4,7
4,8	89,60	37,76	31,36	24,64	26,41	31,68	24,96	26,76	41,92	35,20	37,73	42,24	35,52	38,07	89,60	4,8
4,9	91,47	38,55	32,01	25,15	27,01	32,34	25,48	27,36	42,79	35,93	38,58	43,12	36,26	38,92	91,47	4,9
5,0	93,33	39,33	32,66	25,66	27,60	33,00	26,00	27,96	43,66	36,66	39,42	44,00	37,00	39,78	93,33	5,0
5,1	95,20	40,12	33,32	26,18	28,19	33,66	26,52	28,56	44,54	37,40	40,27	44,88	37,74	40,64	95,20	5,1
5,2	97,07	40,91	33,97	26,69	28,79	34,32	27,04	29,16	45,41	38,13	41,13	45,76	38,48	41,50	97,07	5,2
5,3	98,93	41,69	34,62	27,20	29,39	34,98	27,56	29,77	46,28	38,86	41,98	46,64	39,22	42,36	98,93	5,3
5,4	100,80	42,48	35,28	27,72	29,99	35,64	28,08	30,37	47,16	39,60	42,84	47,52	39,96	43,23	100,80	5,4
5,5	102,67	43,27	35,93	28,23	30,59	36,30	28,60	30,98	48,03	40,33	43,70	48,40	40,70	44,09	102,67	5,5
5,6	104,53	44,05	36,58	28,74	31,19	36,96	29,12	31,59	48,90	41,06	44,56	49,28	41,44	44,96	104,53	5,6
5,7	106,40	44,84	37,24	29,26	31,80	37,62	29,64	32,21	49,78	41,80	45,42	50,16	42,18	45,83	106,40	5,7
5,8	108,27	45,63	37,89	29,77	32,40	38,28	30,16	32,83	50,65	42,53	46,29	51,04	42,92	46,71	108,27	5,8
5,9	110,13	46,41	38,54	30,28	33,01	38,94	30,68	33,44	51,52	43,26	47,16	51,92	43,66	47,59	110,13	5,9
6,0	112,00	47,20	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112,00	6,0
6,1	113,87	47,99	39,85	31,31	34,24	40,26	31,72	34,68	53,27	44,73	48,91	53,68	45,14	49,35	113,87	6,1
6,2	115,73	48,77	40,50	31,82	34,85	40,92	32,24	35,30	54,14	45,46	49,79	54,56	45,88	50,24	115,73	6,2
6,3	117,60	49,56	41,16	32,34	35,47	41,58	32,76	35,92	55,02	46,20	50,67	55,44	46,62	51,13	117,60	6,3
6,4	119,47	50,35	41,81	32,85	36,09	42,24	33,28	36,55	55,89	46,93	51,55	56,32	47,36	52,02	119,47	6,4
6,5	121,33	51,13	42,46	33,36	36,71	42,90	33,80	37,18	56,76	47,66	52,44	57,20	48,10	52,92	121,33	6,5
6,6	123,20	51,92	43,12	33,88	37,33	43,56	34,32	37,81	57,64	48,40	53,32	58,08	48,84	53,82	123,20	6,6
6,7	125,07	52,71	43,77	34,39	37,96	44,22	34,84	38,44	58,51	49,13	54,21	58,96	49,58	54,72	125,07	6,7
6,8	126,93	53,49	44,42	34,90	38,58	44,88	35,36	39,07	59,38	49,86	55,11	59,84	50,32	55,62	126,93	6,8
6,9	128,80	54,28	45,08	35,42	39,20	45,54	35,88	39,71	60,26	50,60	56,01	60,72	51,06	56,52	128,80	6,9
7,0	130,67	55,07	45,73	35,93	39,83	46,20	36,40	40,35	61,13	51,33	56,19	61,60	51,80	57,43	130,67	7,0

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
7,1	132,53	55,85	46,38	36,44	40,47	46,86	36,92	40,99
7,2	134,40	56,64	47,04	36,96	41,10	47,52	37,44	41,63
7,3	136,27	57,43	47,69	37,47	41,73	48,18	37,96	42,28
7,4	138,13	58,21	48,34	37,98	42,37	48,84	38,48	42,93
7,5	140,00	59,00	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58
7,6	141,87	59,79	49,65	39,01	43,66	50,16	39,52	44,22
7,7	143,73	60,57	50,30	39,52	44,30	50,82	40,04	44,87
7,8	145,60	61,36	50,96	40,04	44,95	51,48	40,56	45,53
7,9	147,47	62,15	61,61	40,55	45,60	52,14	41,08	46,19
8,0	149,33	62,93	52,26	41,06	46,25	52,80	41,60	46,85
8,1	151,20	63,72	52,92	41,58	46,90	53,46	42,12	47,51
8,2	153,07	64,51	53,57	42,09	47,55	54,12	42,64	48,17
8,3	154,93	65,29	54,22	42,60	48,20	54,78	43,16	48,83
8,4	156,80	66,08	54,88	43,12	48,86	55,44	43,68	49,50
8,5	158,67	66,87	55,53	43,63	49,53	56,10	44,20	50,17
8,6	160,53	67,65	56,18	44,14	50,19	56,76	44,72	50,84
8,7	162,40	68,44	56,84	44,66	50,85	57,42	45,24	51,51
8,8	164,27	69,23	57,49	45,17	51,51	58,08	45,76	52,19
8,9	166,13	70,01	58,14	45,68	52,18	58,74	46,28	52,87
9,0	168,00	70,80	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55
9,1	169,87	71,59	59,45	46,71	53,54	60,06	47,32	54,23
9,2	171,73	72,37	60,10	47,22	54,21	60,72	47,84	54,91
9,3	173,60	73,16	60,76	47,74	54,89	61,38	48,36	55,60
9,4	175,47	73,95	61,41	48,25	55,57	62,04	48,88	56,29
9,5	177,33	74,73	62,06	48,76	56,25	62,70	49,40	56,98
9,6	179,20	75,52	62,72	49,28	56,93	63,36	49,92	57,67
9,7	181,07	76,31	63,37	49,79	57,61	64,02	50,44	58,36
9,8	182,93	77,09	64,02	50,30	58,30	64,68	50,96	59,06
9,9	184,80	77,88	64,68	50,82	59,00	65,34	51,48	59,76
10,0	186,67	78,67	65,33	51,33	59,69	66,00	52,00	60,46
10,1	188,53	79,45	65,98	51,84	60,38	66,66	52,52	61,17
10,2	190,40	80,24	66,64	52,36	61,08	67,32	53,04	61,87
10,3	192,27	81,03	67,29	52,87	61,78	67,98	53,56	62,58
10,4	194,13	81,81	67,94	53,38	62,48	68,64	54,08	63,29
10,5	196,00	82,60	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01
10,6	197,87	83,39	69,25	54,41	63,90	69,96	55,12	64,73
10,7	199,73	84,17	69,90	54,92	64,61	70,62	55,64	65,44
10,8	201,60	84,96	70,56	55,44	65,32	71,28	56,16	66,16
10,9	203,47	85,75	71,21	55,95	66,03	71,94	56,68	66,89
11,0	205,33	86,53	71,86	56,46	66,75	72,60	57,20	67,61

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
62,00	52,06	57,81	62,48	52,54	58,34	132,53	7,1
62,88	52,80	58,71	63,36	53,28	59,25	134,40	7,2
63,75	53,53	59,62	64,24	54,02	60,17	136,27	7,3
64,62	54,26	60,53	65,12	54,76	61,09	138,13	7,4
65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140,00	7,5
66,37	55,73	62,36	66,88	56,24	62,93	141,87	7,6
67,24	56,46	63,28	67,76	56,98	63,86	143,73	7,7
68,12	57,20	64,21	68,64	57,72	64,80	145,60	7,8
68,99	57,93	65,14	69,52	58,46	65,74	147,47	7,9
69,86	58,66	66,07	70,40	59,20	66,67	149,33	8,0
70,74	59,40	67,00	71,28	59,94	67,61	151,20	8,1
71,61	60,13	67,93	72,16	60,68	68,55	153,07	8,2
72,48	60,86	68,87	73,04	61,42	69,50	154,93	8,3
73,36	61,60	69,81	73,92	62,16	70,45	156,80	8,4
74,23	62,33	70,75	74,80	62,90	71,40	158,67	8,5
75,10	63,06	71,69	75,68	63,64	72,35	160,53	8,6
75,98	63,80	72,64	76,56	64,38	73,31	162,40	8,7
76,85	64,53	73,60	77,44	65,12	74,27	164,27	8,8
77,72	65,26	74,56	78,32	65,86	74,23	166,13	8,9
78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168,00	9,0
79,47	66,73	76,48	80,08	67,34	77,17	169,87	9,1
80,34	67,46	77,44	80,96	68,08	78,14	171,73	9,2
81,22	68,20	78,41	81,84	68,82	79,12	173,60	9,3
82,09	68,93	79,38	82,72	69,56	80,10	175,47	9,4
82,96	69,66	80,35	83,60	70,30	81,08	177,33	9,5
83,84	70,40	81,33	84,48	71,04	82,06	179,20	9,6
84,71	71,13	82,31	85,36	71,78	83,05	181,07	9,7
85,58	71,86	83,30	86,24	72,52	84,05	182,93	9,8
86,46	72,60	84,28	87,12	73,26	85,04	184,80	9,9
87,33	73,33	85,27	88,00	74,00	86,04	186,67	10,0
88,20	74,06	86,26	88,88	74,74	87,04	188,53	10,1
89,08	74,80	87,26	89,76	75,48	88,05	190,40	10,2
89,95	75,53	88,26	90,64	76,22	89,06	192,27	10,3
90,82	76,26	89,26	91,52	76,96	90,07	194,13	10,4
91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196,00	10,5
92,57	77,73	91,28	93,28	78,44	92,11	197,87	10,6
93,44	78,46	92,29	94,16	79,18	93,13	199,73	10,7
94,32	79,20	93,31	95,04	79,92	94,16	201,60	10,8
95,19	79,93	94,33	95,92	80,66	95,19	203,47	10,9
96,06	80,66	95,35	96,80	81,40	96,22	205,33	11,0

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
11,1	207,20	87,32	72,52	56,98	67,46	73,26	57,72	68,34
11,2	209,07	88,11	73,17	57,49	68,18	73,92	58,24	69,07
11,3	210,93	88,89	73,82	58,00	68,90	74,58	58,76	69,80
11,4	212,80	89,68	74,48	58,52	69,63	75,24	59,28	70,54
11,5	214,67	90,47	75,13	59,03	70,36	75,90	59,80	71,28
11,6	216,53	91,25	75,78	59,54	71,09	76,56	60,32	72,02
11,7	218,40	92,04	76,44	60,06	71,82	77,22	60,84	72,76
11,8	220,27	92,83	77,09	60,57	72,56	77,88	61,36	73,51
11,9	222,13	93,61	77,74	61,08	73,30	78,54	61,88	74,25
12,0	224,00	94,40	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00
12,1	225,87	95,19	79,05	62,11	74,79	79,86	62,92	75,75
12,2	227,73	95,97	79,70	62,62	75,53	80,52	63,44	76,51
12,3	229,60	96,76	80,36	63,14	76,27	81,18	63,96	77,26
12,4	231,47	97,55	81,01	63,65	77,02	81,84	64,48	78,02
12,5	233,33	98,33	81,66	64,16	77,77	82,50	65,00	78,79
12,6	235,20	99,12	82,32	64,68	78,53	83,16	65,52	79,55
12,7	237,07	99,91	82,97	65,19	79,29	83,82	66,04	80,32
12,8	238,93	—	83,62	65,70	80,05	84,48	66,56	81,09
12,9	240,80	—	84,28	66,22	80,81	85,14	67,08	81,86
13,0	242,67	—	84,93	66,73	81,57	85,80	67,60	82,64
13,1	244,53	—	85,58	67,24	82,34	86,46	68,12	83,42
13,2	246,40	—	86,24	67,76	83,12	87,12	68,64	84,20
13,3	248,27	—	86,89	68,27	83,89	87,78	69,16	84,98
13,4	250,13	—	87,54	68,78	84,67	88,44	69,68	85,77
13,5	252,00	—	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56
13,6	253,87	—	88,85	69,81	86,23	89,76	70,72	87,35
13,7	255,73	—	89,50	70,32	87,01	90,42	71,24	88,14
13,8	257,60	—	90,16	70,84	87,80	91,08	71,76	88,94
13,9	259,47	—	90,81	71,35	88,60	91,74	72,28	89,74
14,0	261,33	—	91,46	71,86	89,39	92,40	72,80	90,54
14,1	263,20	—	92,12	72,38	90,18	93,06	73,32	91,35
14,2	265,07	—	92,77	72,89	90,98	93,72	73,84	92,16
14,3	266,93	—	93,42	73,40	91,78	94,38	74,36	92,97
14,4	268,80	—	94,08	73,92	92,58	95,04	74,88	93,78
14,5	270,67	—	94,73	74,43	93,39	95,70	75,40	94,60
14,6	272,53	—	95,38	74,94	94,20	96,36	75,92	95,42
14,7	274,40	—	96,04	75,46	95,01	97,02	76,44	96,25
14,8	276,27	—	96,69	75,97	95,83	97,68	76,96	97,08
14,9	278,13	—	97,34	76,48	96,65	98,34	77,48	97,90
15,0	280,00	—	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
96,94	81,40	96,38	97,68	82,14	97,25	207,20	11,1
97,81	82,13	97,41	98,56	82,88	98,29	209,07	11,2
98,68	82,86	98,44	99,44	83,62	99,33	210,93	11,3
99,56	83,60	99,48	100,32	84,36	100,38	212,80	11,4
100,43	84,33	100,51	—	—	—	214,67	11,5
—	—	—	—	—	—	216,53	11,6
—	—	—	—	—	—	218,40	11,7
—	—	—	—	—	—	220,27	11,8
—	—	—	—	—	—	222,13	11,9
—	—	—	—	—	—	224,00	12,0
—	—	—	—	—	—	225,87	12,1
—	—	—	—	—	—	227,73	12,2
—	—	—	—	—	—	229,60	12,3
—	—	—	—	—	—	231,47	12,4
—	—	—	—	—	—	233,33	12,5
—	—	—	—	—	—	235,20	12,6
—	—	—	—	—	—	237,07	12,7
—	—	—	—	—	—	238,93	12,8
—	—	—	—	—	—	240,80	12,9
—	—	—	—	—	—	242,67	13,0
—	—	—	—	—	—	244,53	13,1
—	—	—	—	—	—	246,40	13,2
—	—	—	—	—	—	248,27	13,3
—	—	—	—	—	—	250,13	13,4
—	—	—	—	—	—	252,00	13,5
—	—	—	—	—	—	253,87	13,6
—	—	—	—	—	—	255,73	13,7
—	—	—	—	—	—	257,60	13,8
—	—	—	—	—	—	259,47	13,9
—	—	—	—	—	—	261,33	14,0
—	—	—	—	—	—	263,20	14,1
—	—	—	—	—	—	265,07	14,2
—	—	—	—	—	—	266,93	14,3
—	—	—	—	—	—	268,80	14,4
—	—	—	—	—	—	270,67	14,5
—	—	—	—	—	—	272,53	14,6
—	—	—	—	—	—	274,40	14,7
—	—	—	—	—	—	276,27	14,8
—	—	—	—	—	—	278,13	14,9
—	—	—	—	—	—	280,00	15,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
15,1	281,87	—	98,65	77,51	98,29	99,66	78,52	99,57
15,2	283,73	—	99,30	78,02	99,12	100,32	79,04	100,40
15,3	285,60	—	99,96	78,54	99,95	—	—	—

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
—	—	—	—	—	—	281,87	15,1
—	—	—	—	—	—	283,73	15,2
—	—	—	—	—	—	285,60	15,3

Berichtigungen.

Seite 26, Zeile 1 von u. statt Khaldun lies Chaldun.
„ 125, „ 10 „ o. „ Madusi lies Masudi.
„ 156, „ 13 „ o. „ Gerhard lies Gerhardt.
„ 188, „ 4 „ u. „ Adalbert lies Engelbert.
„ 200, „ 5 „ u. „ Begnini lies Begninus.
„ 205, „ 1 „ u. „ Inouve lies Inouye.
„ 295, Anm. 2 bezieht sich auf D. R. P. 67 255.
„ 391, bei Dihydrocuminalkohol zu ergänzen: ein festes Derivat ist das Naphthylurethan, Smp. 140 bis 147° (Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 33).
„ 428, Die Anmerkung 1 auf S. 428 gehört zu [1]) hinter „Semicarbazone" auf S. 429, Zeile 7 von oben.
„ 440, Anm. 1 statt Jorn. lies Perkin, Journ.
„ 475, Zeile 5 von u. statt Bernsteinsäure lies Benzoesäure.
„ 539, „ 4 „ o. „ *imperialis* lies *imperiale.*
„ 550, „ 12 „ o. „ *tomentosa* lies *tomentosum.*
„ 552, „ 5 „ o. „ Phaseolutanin lies Phaseolunatin.
„ 558, „ 9 „ o. „ Amidoverbindungen lies Amido- und Imidoverbindungen.

Register.

A

Abir Izkhir 68
Abn Dschafar Achmed 27
Absorption 273
Absteigende Destillation, Geschichte 229
Abulcasis 27, 218, 219
Abul Fazl 68
Acacia Intsia 523
— *pluricapitata* 523
— *sarmentosa* 523
— *tenerrima* 523
Aceras anthropophora 538
Acetaldehyd 423
— Bildung aus Citral beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung 427
Aceteugenol 501
Acethomovanillinsäure 502
Acetisoeugenol zur Verfälschung des Vanillins 447
Aceton 450
— durch Oxydation aus Citral 429
— — — — Citronellal 436
— — — — Citronellol 385
— — — — Geraniol 377
— — — — Linalool 371
— — — — Methylheptenon [455
Acetopropylalkohol 454
Acetvanillin 502
Acetvanillinsäure 502
Acetylaceton 454
— Kondensation mit Citral 431
Acetylierung 594
4-Acetyl-1,2-xylol aus Fenchon 478
Achlys triphylla 539
Acide myronique 144
Aegineta, Paulus 114
Ägypter, Destillierkunst der 18
Aesculo, Saladinus von 36, 100, 123, 129, 130, 149, 153, 155, 195, 197, 210.
Äther als Extraktionsmittel 262, **264**
Ätherische Öle, Beziehungen zu den übrigen Bestandteilen der Pflanze 285
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Bodenbeschaffenheit 286
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Brechung 288
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Destillationsverfahren 286
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Klima 286
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Polarisation 288
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Reifezustand der Pflanzen 286
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt 288
— Beziehungen zwischen Zusammensetzung u. spezifischem Gewicht 287
— Entstehen in der Pflanze 285
— Vorkommen in den verschiedenen Pflanzenteilen 285
— Zusammensetzung der aus einzelnen Pflanzenteilen gewonnenen 285
Äthylacetat 526
Äthylalkohol 365

Äthylalkohol als Verfälschungsmittel [365, 633
Äthyl-n-amylketon 451
Äthylbenzoat 526
Äthylcinnamat 527
Äthylnitrit, Darstellung 312
Äthylsalicylat 527
Äthyltartrat zur Erhöhung des Estergehaltes 636
Aëtius von Amida 24, 114, 133
Adenocrepis javanica 523
Adiantum pedatum 538
— *peruvianum* 538
— *trapeziforme* 538
Ageratum conyzoides 539
— *mexicanum* 539
— *multiflora* 524
Ahalia 168, Anm.
Ahaloth 168, Anm.
Ain-i-Akbari 68
Ainslie 170
Ajowanöl, Geschichte 183
Akbar 68
Alantcampher 541
Alantöl, Geschichte 209
Alantolacton 538, **541**
Alarich 122
Albertus Magnus 33
Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus Gingergrasöl 450
— aus Lemongrasöl 450
Aldehyde 422
— alicyclische 449
— aliphatische 422
— aromatische 438
— cyclische 438
— Entfernung aus ätherischen Ölen 290
— Vorkommen in den Destillationswässern 422
— und Ketone, Bestimmung 601
Alderotti, Taddeo 38
Alembic, Geschichte 216
Alembics voyageants 238
Alembicus 218
Alexander der Große 157
Alhervi 191
Alicyclische Aldehyde 449
— Alkohole 391
— Ketone 457
Aliphatische Aldehyde 422
— Alkohole 364
— Ketone 450
— Sesquiterpenalkohole 416
— Terpene 296
Alkindi 115
Alkohol, Nachweis 365, 633
— aus Patchouliöl 386
— — Wasserfenchelöl 386
— $C_9H_{18}O$ aus Geraniol 376
— $C_{10}H_{20}O$ aus Geraniol 376
— $C_{10}H_{20}O$ aus Menthonoxim 383
— $C_{15}H_{23}CH_2OH$ aus Cloven 358
— $C_{10}H_{28}O$ aus dem Öl von *Erythroxylon monogynum* 421
Alkohole 364
— alicyclische 391
— aliphatische 364
— aromatische 387
— cyclische 387
— hydroaromatische 391
— Nachweis 291
Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$ aus Diosphenol 513
Allamanda Hendersoni 524
Alliaria officinalis 564
Alloocimen 296
p-Allylanisol 494
Allylbrenzcatechin 498
m-Allylbrenzcatechinmethylenäther 505
Allylcyanid 553
4-Allyl-3,6-dimethoxy-1,2-methylendioxybenzol 509
Allylguajacol 499
4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylendioxybenzol 508
p-Allylphenol 493
Allylsenföl 564
Allyltetramethoxybenzol 511
Allylthioharnstoff 566
4-Allyl-1,2,6-trimethoxybenzol 507
Allylveratrol 502
Alocasia Veitchii 549
Al-oed 168, Anm.
Alsodeia cymulosa 524
Alstonia angustifolia 524
— *Hoedti* 524

Alstonia macrophylla 524
— *villosa* 524
Aluminiumchlorid zur Trennung des Fenchons vom Campher 479
Alyxia stellata 539
Amando van Doornyk 137
Amantilla 207
Amblard 244
Ameisensäure 517
— Einwirkung auf Citronellol 383
Amelanchier alnifolia 550
— *canadensis* 550
— *vulgaris* 550
Amenomiya 355, 356
p-Amidothymol aus Carvoxim 460
Amidoverbindungen 558
Ammoniakentwicklung bei der Destillation ätherischer Öle 548
Ammoniakgummiöl, Geschichte 190
Amomis 119
Amomum 119
Amygdalin 438, 551
Amylenbromid 454
Amylnitrit zur Darstellung von Nitrosochloriden 312
Amylsalicylat 528
Amyrole 419
Anastatica hierochuntica 147, Anm.
Androl 386
Andropogon Schoenanthus 41
— als Verfälschungsmittel für Rosenöl, Geschichte 151
Andropogonöl, Historisches 18, **109**
Anethol 495
— Einwirkung von Licht und Luft 496
— Oxydation zu Anisaldehyd 443
Anetholdibromid 496
Anetholglykol 496
Angelicasäure 519
Angelicawurzelöl, Geschichte 187
Angelus Sala 139, 150
Angraecum fragrans 538
Anilin als Reagens auf Furfurol 449
Anisaldehyd 443
— aus Anethol 443, 496
— Bestimmung 603
— Darstellung 444
Anisaldehyd, Vorkommen 443
Anisketon 456
Anisöl, Geschichte 183
Anissäure 496, **520**
Anisum Philippinarum insularum 130
Annotationes 54
Anschütz 291
Anthocephalus Cadamba 524
Anthoxanthum odoratum 538
Anthranilsäuremethylester 560
— Pikrat 561
— künstliche Darstellung 561
Antidesma diandrum 523
Antidotarium 26, 160
Antifebrin zur Verfälschung des Vanillins 447
Apiol 509
Apiolaldehyd 510
Apiolsäure 510
Aplotaxis candicans 550
Apothecary's Hall 214
Aqua ardens 35
— *Naphae* 162
— *sabinae* 108
— *vitae* 33
Aquilegia chrysantha 549
— *vulgaris* 549
Araber, Destillierkunst 23
Araq 68
Archambault de Grailly 104
Ardisia fuliginosa 524
— *humilis* 524
— *lurida* 524
— *macrophylla* 524
— *purpurea* 524
— *reclinata* 524
— *sanguinolenta* 524
— *speciosa* 524
Arezula 80, 196, 200, 201
Argentum vivum vegetabile 34
Arnold de Bachuone 33
Arnoldus Villanovus 33, 36
Aromatische Aldehyde 438
— Alkohole 387
— Ketone 456
Aromatische Kohlenwasserstoffe 296
Arrian 166

Arth 471
Arum maculatum 549
Asantöl, Geschichte 188
Asaron 506
Aschan 97, 305, 413
Askinson 96
Athenaeos 166
Athanor 230
Athyrium 549
Atractylen 355
— aus Atractylol 420
— blaue Farbe 421
Atractylol 355, **420**
Atterberg 333
Atr-i-Jehangiri 68
Aubépine 443
Ausbeute, verschiedene, bei der Enfleurage 260
Austracamphen 88
Australen 88
Auwers 335, 475
Avenzoar 27, 148
Avicenna 115, 129
Axonge benzoinée 278
— *populinée* 278
— *toluinée* 278
Ayur-Vedas 17, 40, 111, 115, 117, 119, 214

B

Baccaurea 524
Bachmyntza 203
de Bachuone 33
Baer 167
Bär als Vorbild eines Kolbens und eines Helmes 218
v. Baeyer 94, 298, 304, 312, 327, 398, 462, 464, 548
Bailey 540
Baitar 188
Baker 386
Baldrianöl, Geschichte 206
Balneum arenae 219
— *Mariae* 219
Balsamea meccanensis 65, Anm.
Balsamodendron Opobalsamum 65, Anm.
Barbier 90, 180, 294, 295, 310, 376, 381, 383, 415, 435, 436, 462
Barbosa 111, 118, 120, 129, 159
Barenthin 588
Barringtonia rubra 524
— *spicata* 524
Bartelt 305, 409
de Barthema 173
Basilicumöl, Geschichte 206
Bassia 550
Batteuses 266
Bauhinia pyrrhaneura 523
Baum 506
Baur 556
Becher 70
Beckmann 411, 462, 469
Beckmannscher Apparat 581
Beg-âr-mû-dî 161
Begninus 108, 200
Béhal 535
Behenöl zur Extraktion 278
Beilstein 188
Beilsteinsche Kupferprobe 630
Beindorff 241
Benatius 163
Benedikt 601, 619, 620
Bennett 608
Benzalchlorid 438
Benzaldehyd 438
— aus Benzylalkohol 387
— — Zimtaldehyd 442
— — Zimtalkohol 391
— Bestimmung 603
— — kleiner Mengen 607
— Identifizierung 439
— Vorkommen 438
— künstlicher, Darstellung 438
Benzin, flüchtige Anteile des, als Extraktionsmittel 262
Benzoesäure 520
— aus Benzylalkohol 388
— — Carlinaoxyd 548
— — Phenylacetaldehyd 440
— — Zimtaldehyd 442
— — Zimtalkohol 391
— zur Erhöhung des Estergehalts 636
— — Verfälschung des Vanillins 447

Benzoesäureäthylester 526
Benzoesäurebenzylester 531
Benzoesäuremethylester 521
Benzol als Extraktionsmittel 264
Benzolmonosulfosäure 310
Benzoylchlorid, Einwirkung auf Geraniol 383
Benzylalkohol 387
— Darstellung 387
— Eigenschaften 387
Benzylbenzoat 531
Benzylchlorid 438
Benzylcinnamat 532
Benzylcyanid 552
Benzylidenverbindung d. Camphers 475
Benzylsenföl 568
Berchile 215
Bergamiol 529
Bergamottcampher 162
Bergamottöl, Geschichte 161
Bernheimer 490
Bernsteinsäure 519
Bernsteinsäurediäthylester, siehe Diäthylsuccinat
Bernsteinsäuredimenthylester 406
Bertagnini 138, 154
Berthelot 86, 88, 144
Bertram 127, 323, 372, 378, 381, 415, 425, 529, 530, 533
Berzelius 82
Besanez 453
Besson 48, 160
Bestimmung von Aldehyden und Ketonen 601
— der Methylzahl 619
— — Viskosität 587
— von Alkoholen 594
— — Anisaldehyd 603
— — Anthranilsäuremethylester 561
— — Benzaldehyd 603, 607
— — Blausäure 624, 625
— — — nach Vielhaber 625
— — Carvacrol 615
— — Carvon 605
— — Cineol 621, 622
— — Citral 602
— — — im Citronenöl 607
— — Citronellal 598, 601
— von Citronellol 599
— — Estern 589
— — Eugenol 616, 617, 618
— — Jonon 486
— — Menthon 610
— — Methylanthranilsäuremethylester 562
— — Phenylacetaldehyd 603
— — Pulegon 605
— — Senföl 626, 627, 629
— — Thymol 615
— — Vanillin 608
— — Zimtaldehyd 602
— — — nach Hanuš 606
Betelöl, Geschichte 126
Betelphenol 499
Betulol 419
Beyer 461
Bigelow 193
Bignonia Chamberlaynii 524
— *exoleta* 524
Bihydro, siehe Dihydro
Billeter 144
Bindheim 81
Biot 88
Birkenrindenöl, Geschichte 127
Bisabolen 345
Bisnitrosomenthon 471
Bisnitrosopulegon 464
Bisulfitmethode 602
Bittermandelöl, Geschichte 152
Bjalobrzeski 513
Blackwellia 550
Blanc 364, 388, 390
Blanchet 84, 85, 182, 185, 186
Blasengeruch 574
Blaue Farbe bei der Destillation ätherischer Öle 421
Blausäure 549
— gravimetrische Bestimmung 624
— — — nach Vielhaber 625
— Nachweis 551
— Vorkommen im Pflanzenreich 549
Bley 182
Blütenextraits 265
Bock 210
Bodenbeschaffenheit und Zusammensetzung der ätherischen Öle 286

Böckmann 176
Bölsing 612, 614
Boerhave 71, 137, 143, 175, 207, 237
Böttger 69
Bohm 154
Bolle 182
Bonastre 133, 146, 163, 167, 176
Bond 82
Bonifacius 122
Boorsma 168, Anm.
Bornemann 96
Borneol 409
— aus Campher 474
— Bestimmung 413
— Darstellung 410
— Eigenschaften 412
— Nachweis 412
— — neben Campher 475
— Trennung von Campher 412
— Überführung in Camphen 412
— — — Campher 412
— Unterscheidung von Isoborneol 413
— Vorkommen 409
Bornylacetat 535
— Nachweis 536
Bornylamin aus Campheroxim 474
— Überführung in Camphen 321
Bornylformiat 534
Bornylisovalerianat 536
Bornylphenylurethan 321, 412
Borrichius 80
Bosisto 178
Bouchardat 90, 319, 322, 359, 393, 533, 534
Bouillon Lagrange 114
Boulez 597, 598
Boullay 163
Boutron-Charlard 85, 143, 154
Bouveault 364, 375, 381, 382, 383, 385, 388, 390, 432, 435, 436
Boyle 184
Braconnot 165, 191
Brandes 157, 165
Bravo 106
Brechung und Zusammensetzung der ätherischen Öle 288
Brechungskonstante 581
Brechungsvermögen 580
—, molekulares 581
—, spezifisches 581
Bredt 541
Brémontier 104
Brenzgeruch 574
Brenzschleimsäure aus Furfurol 449
Bridelia ovata 550
— *tomentosa* 524
Briza minor 549
Bromalverbindung des Isoborneols 321
Bromelia 515
α-Bromstyrol 440
Bromwasserstoffmethode zur Cineolbestimmung 621
Brotteig, gärender, als Wärmequelle 223
Brühl 406
Brüning 176
Brunfels 61
Brunschwig, Hieronymus 42, 184, 186, 195, 197, 207, 210, 212, 220
Bruun 172
Bruylants 536
Buccoblätteröl, Geschichte 156
Buccocampher 512
Buch der Lebenskunde 17
Buchholz 138, 191, 212
Buchner 186, 187, 261
Bulnesia Sarmienti 420
Burgess 604, 605
Busse 447
Bussy 144
n-Buttersäure 518
n-Butylalkohol 366
Butylsenföl, sek. 567
Butyraldehyd 423

C

Cadinen 346
— Darstellung 347
Cadinendibromhydrat 348
Cadinendichlorhydrat 348
Cadinennitrosat 348
Cadinennitrosochlorid 348
Caesalpinia Bonducella 523
Cahours 86, 156, 185, 186, 193
Cajeputöl, Geschichte 176

Calmeyer 191
Calmusöl, Geschichte 18, 111
Calpandria lanceolata 524
Calvi 176
Camerarius 210
Camphen **317**, 414
— aus Borneol 412
— — Bornylamin 321
— Darstellung 318
— Eigenschaften 318
— verschiedene Modifikationen 321
— Nachweis 320
— Oxydation 320
— Überführung in Isoborneol 320
— Vorkommen 317
i-Camphen 88
Camphencamphersäure 320
— isomere 321
Camphenchlorhydrat 319
Camphenglykol 320
Camphenhydrat 413
Camphenilon 320
Camphenylsäure 320
Campher 79, 82, 320, **472**
— als Bezeichnung für feste Ausscheidungen ätherischer Öle 417
— aus Borneol 411
— Nachweis neben Borneol 475
— Trennung von Borneol 412
Campheröl, Geschichte 133
Campheroxim 474
Campherpinakon 474
Camphersäure 474
Campholreihe 89
Campholsäure aus Borneol 412
Camphoronsäure 474
Camphoylsäure 320
Canarium 523
— *Cumingii* 298
Cannabis indica 296
Cannizaro 387
Canthium palembanicum 524
Caparrapen 355
Capitaine 83, 86
Capitulare 107, 194
Canangaöl, Verfälschung mit Kokosfett 635
Caprinsäure 518
— aus Decylaldehyd 424
— — Methylnonylketon 453
Capronaldehyd 423
Capronsäure 366, **518**
— aus Äthyl-n-amylketon 451
Caprylsäure 367, **518**
— aus Methylheptylketon 451
Capsella Bursa Pastoris 564
Capura alata 524
Carallia symmetrica 524
Carboxylapocamphersäure 320
Cardamine amara 567
Cardamomenöl, Geschichte 119
Card-amomum 119
Cardamomum minus 121
Carlinaoxyd 548
Carpobalsam 55
Carpobalsamum 65, Anm.
Carstanjen 498
Carthamus tinctorius 113
Cartheuser 76, 106, 112, 119, 121, 131, 138, 156, 195, 199, 200, 203
Carvacrol 491
— aus Campher 475
— — Carvon 460
— — Diosphenol 513
— — γ-Terpinenerythrit 337
— Bestimmung 615
α- u. β-Carvacromenthol aus Thymol durch Reduktion 493
Carvacrylamin aus Carvoxim 460
— aus Thujonoxim 481
Carvacrylphenylurethan 493
Carvenon 336, 400
Carvestren 332
Carvolin 460
Carvon 457
— Bestimmung 605, 609
— Reduktion zu Dihydrocarveol 402
— Überführung in Carvacrol 491
Carvonderivate aus Terpineol 396
Carvotanaceton 342
— aus Thujon 481
— — α-Phellandren 342
Carvoxim 459
— aus Limonennitrosochlorid 326

Carvoxim, Überführung in Dihydrocarveol 402
Caryophyllen 348
— Konstanten 349
— Nachweis 351, 633
Caryophyllenalkohol 350
Caryophyllenhydrat 350
Caryophyllennitrosat 350, 351
Caryophyllennitrosit 350, 351
Caryophyllennitrosochlorid 350, 351
Cascarillöl, Geschichte 169
Cassiaöl, Geschichte 134
Cassie, Ausbeute an Öl bei der Extraktion 266
Castanopsis javanica 523
— *Tungurrut* 523
de Castro 159
Cavendish 81, 130
Cecropia Schiedeana 523
Cederncampher 419
Cedernöl, Geschichte 215
— Nachweis 632
— Libanon-, Geschichte 108
Cedren 357
— Nachweis in ätherischen Ölen 633
Cedrol 419
Cedrylphenylurethan 419
Celluloidwaren 473
Celsus 152
Celtis reticulosa 558, 560
Centaurea montana 550
— *solstitialis* 550
Ceratopetalum apetalum 538
Ceylon-Zimtöl, Geschichte 134
Chaffee 103
Chailletia cymosa 550
Chamaemeles coriacea 550
Chapman 353
Chapoteaut 354
Charabot 97
Charaka 17
Chardinia xeranthemoides 551
Charon 568
Châssis 273
Chavicol 493
Chemische Prüfungsmethoden 587
Chevalier 128
Chilocarpus densiflorus 524
— *denudatus* 524
Chilperich 122
Chinesen, Destillierkunst 17
Chionanthus elliptica 524
— *latifolia* 524
— *montana* 524
— *ramiflora* 524
Chiris 155, 263
Chloral, Verbindungen mit Menthol 406
Chlorcalciumverbindung des Äthylalkohols 389
— des Geraniols 374
δ-Chlorcyclogeranioladiencarbonsäure 489
3-Chlorcymol 471
— aus Menthol 406
Chloroform als Extraktionsmittel 262
— Nachweis 636
Chlorprüfung, Beilsteinsche Probe 630
— Kalkprobe 630
— Verbrennungsmethode 630
Choroës II. 133
Chrysophyllum imperiale 539
Chuit 486, 488
Chuwah 68
Ciamician 188, 351, 498, 509
Cicer arietinum 550
Cineol 544
— aus α-Terpineol 395
— Bestimmung, Bromwasserstoffmethode 621
— — Destillationsmethode 621
— — Phosphorsäuremethode 622
— — Resorcinmethode 622
— Nachweis 547
— Überführung in Dipenten 546
1,4-Cineol 543
Cineolen 546
Cineolsäure 546
Cineolsäureanhydrid, Umwandlung in Methylheptenon 454
Cinna arundinacea 538
Cinnamylcinnamat 532
Cinnamyldiphenylurethan 391
Cinnamylphenylurethan 391

Cinocephalus ovatus 523
— *suaveolens* 523
Circulatoria, Geschichte 222
Cire parfumée 263
Cirsium arvense 550
Citral 425
— aus Geraniol 375, 426
— — Linalool 372, 426
— — Nerol 426
— Bestimmung 602, 605
— — im Citronenöl 607
— Darstellung 426
— Eigenschaften 426
— Isolierung 426
— Kondensation mit Aceton 429
— Kondensation mit Acetylaceton 431
— Konstitution 429
— Nachweis 429
— Oxydation 429, 454
— Reduktion 427
— Synthese 426
— Trennung von Citronellal 434, 435, 437
— Trennung von Citronellal und Methylheptenon 431
— Verhalten gegen Natriumbisulfit 427
— Vorkommen 425
Citral-a und -b, Unterscheidung 426
— Trennung 431
Citraldihydrosulfonsäurederivat 428
Citralmonohydrosulfonsäurederivat 428
Citraloxyd 543
Citral-a-semicarbazon, Darstellung 430
Citronellal 432
— Bestimmung 598, 601, 609
— Isolierung 432
— Trennung von Citral 434, 435, 437
— Verhalten gegen Natriumbisulfit 434
— Vorkommen 432
— aus Citronellol 384
Citronellaloxyd 543
Citronellalsemicarbazon 437
Citronellöl, Verfälschung mit Kokosfett 635
Citronellol 380
— aus Citronellal 433
— Bestimmung 386, 599
Citronellol, Charakterisierung 385
— Darstellung 383
— Einwirkung von Benzoylchlorid 383
— Isomerieverhältnisse 385
— Konstanten 383
— Oxydation 384
— Trennung von Geraniol 382, 383
— Überführung in Isopulegol 385
— Vorkommen 381
Citronellidenaceton 437
Citronellidencyanessigsäure 437
Citronellolester, Darstellung 385
Citronellsäure 379, **520**
— aus Citronellal durch Oxydation 436
Citronellylacetat 531
Citronellylbrenztraubensäureester 386
α-Citronellyl-β-cinchoninsäure 437
Citronellylformiat 530
Citronellyl-β-naphthocinchoninsäure 430, 437
Citronenöl, Octylengehalt 294
Citrus medica 550
Citrylidenessigsäure, Darstellung 431
Citryl-β-naphthocinchoninsäure 373, 429, 430
Claisen 531
Clemens VII. 149
Cloven 351, **358**
Clover 331
Clusius 130, 172
Cluytia oblongifolia 524
Cochlearia Armoracia 564
Coelum philosophorum 34, 35
Coffea densiflora 524
— *lepidiphloia* 524
— *liberica* 524
— *stenophylla* 524
Cohn 97
Colocasia gigantea 549
Columella 142, 156, 183, 202
Combretum constrictum 550
Commodorus 191
Compendium aromatariorum 149
Comstock 103
Coniferin zur Vanillindarstellung 446
Constantin VII. 148
Constantinus Africanus 129, 207

Conti 118
Copaifera Salikounda 538
Cordia asperrima 442, 524
Cordus, Valerius 47, 53, 79, 100, 106, 120, 121, 124, 126, 133, 137, 164, 166, 167, 175, 184, 191, 197, 202, 233
Corianderöl, Geschichte 179
Corps épuisé 280, 282
Cortex Chinae de China nova 169
— *novae seu Schacorillae* 169
Corynocarpin 552
Corynocarpus laevigata 551
Costaeus 219
Costuswurzelöl, Geschichte 213
Cotoneaster affinis 550
— *bacillaris* 550
— *buxifolia* 550
— *Francheti* 550
— *frigida* 550
— *horizontalis* 550
— *integerrima* 550
— *microphylla* 550
— *multiflora* 550
— *panosa* 550
— *thymaefolia* 550
Cubebencampher 419
Cubebenöl, Geschichte 125
Cucurbita 214, 218
— Geschichte 216
o-Cumaraldehydmethyläther 445
p- — 444
Cumarin 538
— zur Verfälschung des Vanillins 447
o-Cumarsäure aus Cumarin 540
Cuminaldehyd 439
Cuminöl, Geschichte 180
Cuminylamin 342
Cupania 550
Cupressus sempervirens, Öl 298
Crataegus orientalis 550
— *oxyacantha* 443, 550
Crepis foetida 442
Cripps 588
Crotonsäurenitril 553
Crotonylsenföl 567
Cryptolepis laxiflora 524
Cyanallyl 565
Cyanwasserstoff siehe Blausäure
Cyclen 320
Cyclische Aldehyde 438
— Alkohole 387
— Ketone 456
— Kohlenwasserstoffe 296
— Sesquiterpenalkohole 417 [488
$\triangle^4$-Cyclocitral zur Darstellung des Irons
Cyclogeraniol aus Geraniol 376
$\triangle^4$-Cyclogeraniumsäure 489
Cyclostemon macrophyllus 524
Cymbopogonöle, Geschichte 109
Cymol, Bildung aus Citral 427
— — — Citronellal 434
— — — Limonen 325
— — — Terpinenol-4 400
m-Cymol 298
— aus Fenchon 478
p-Cymol 298
— aus Terpinenol-1 399
— — Campher 474
p-Cymolsulfonsäure 300
p-Cymolsulfonsäureamid 300
Cynocephalus ovatus 523
Cypressencampher 419
Cypressenöl, Geschichte 106
Cyrtosperma lasioides 549
— *Merkusii* 549

D

Dacryodes hexandra 332
Daiso-Rui-Shu-Ho 206
Dale 172
Dampfdestillation, Geschichte 240
Daufresne 444
Davies 588
Decylaldehyd 424
Défleurage 275
Défleurer 276
Dehne 115, 138, 139, 182
Deiman 82
De Laet 140
Della decima 116
Demachy 198, 199
Demarson 155
Denis 607

Deroy Fils Aîné 270
Destillatio panis 223
— *per descensum* 229
— *per ventrum equinum* 223
— *solis* 223
Destillation, absteigende, Geschichte 229
— fraktionierte 583
— gebrochene 583
— Wesen der, im Altertum 40
Destillationsmethode zur Cineolbestimmung 621
Destillationsverfahren und Zusammensetzung der ätherischen Öle 286
Destillationswasser, Aldehyde im 422
Destillierblase, Einführung 246
Destillierbuch 42
Destilliergeräte, Geschichte 214
Destillierweise, Geschichte 214
Deußen 349, 350, 633
Dhurrin 552
Diacetyl 365, **453**
Diäthylsuccinat zur Erhöhung des Estergehalts 636
p-Diazophenetolsulfat 497
Dibrommenthon 471, 490
Dibrommyristicindibromid 508
α-Dicarvelon 460
Dieterich, E. 629
Dieterich, K. 628, 629
Dieterichsche Senfölbestimmung 628, 629
Dihydrocarveol **402**, 460
— Nachweis 403
Dihydrocarvon 460, **467**
— aus Dihydrocarveol 403, 467
Dihydrocarvylamin 342
— aus Carvon 461
Dihydrocuminaldehyd 342
— aus Dihydrocuminalkohol 392
Dihydrocuminalkohol 341, 342, **391**
— Konstanten 391
Dihydrofencholensäureamid 478
Dihydromyrcen 295
Dihydromyrcentetrabromid 295
Dihydroocimen 295
Dihydro-m-xylol 455
van Dijk 240
Dillapiol 510
Dillisoapiol 511
Dillöl, Geschichte 191
Dimethoxybenzoesäure aus Methyleugenol 502
Di-p-methoxystilben 497
Dimethylacetonylaceton 336, 400
Dimethylbernsteinsäure 350
δ-(ω-)Dimethylävulinsäure aus Thujaketonsäure 481
Dimethylmalonsäure 478
2,6-Dimethyloctan aus Geraniol 376
— aus Linalool 372
2,6-Dimethyloctanol-8 aus Geraniol 376
— aus Linalool 372
Dimethyl-2,6-octen-2-ol-8 385
Dimethylsulfid 564
Dimethyltricarballylsäure 478
Dimorphoteca pluvialis 550
Dingler 240, 244
Dinitroaceto-tert.-butyltoluol 556
Dinitro-tert.-butyljodxylol 556
Dinitro-tert.-butylxylylaldehyd 556
Dinitro-tert.-butylxylylcyanid 556
Dinitroaceto-tert.-butylxylol 557
Dinitrobutyryl-tert.-butylxylol 557
Dinitrovaleryl-tert.-butylxylol 557
Diodor 108
Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$ aus Diosphenol 513
Dioscorides **21**, Anm., 40, 99, 105, 107, 108, 119, 122, 131, 142, 145, 147, 152, 155, 166, 180, 183, 189, 190, 196, 202, 206, 209, 212, 213, 215, 216
Diosphenol 512
Diosphenolphenylurethan 513
Diospyros acuminata 524
— *aurea* 524
— *cauliflora* 524
— *Gardneri* 524
α,α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäure 336, 338, 399, 400
Dipenten 325, **328**, 341
— aus Cineol 546
— — Geraniol 376
— — α-Terpineol 395
— Darstellung 328

Dipenten, Konstanten 329
— Nachweis 331
— Vorkommen 328
Dipentendichlorhydrat 330
Dipentennitrosochlorid 330
Dipteryx odorata 538
— *oppositifolia* 539
— *pteropus* 539
Dispensatoria 60
Dispensatorium Noricum 61, 62, 70, 112, 115, 124, 125, 133, 137, 141, 156, 160, 162, 164, 166, 170, 171, 175, 179, 181, 183, 184, 187, 190, 191, 197, 199, 200, 201, 203, 206, 211, 212
Ditereben 89
Dodge 380
Doebner 373, 429, 430
Dolichos Lablab 550
Dostenöl, Geschichte 202
Downer 578
Dowzard 587
Drehungsvermögen, optisches 578
Dronke 539
Dschabir 23
Dumas 85, 101, 108, 138, 143, 176, 185
Dunbar 607
Dupont 97
Durvelle 98
Duyk 589

E

Eau de Cologne 71
Eau des Carmes 201
Ebn Attafir 27, 148
Echinocarpus Sigun 551
Edrisi 116, 120, 125, 158, 180, 188
Ehmann 619
Ela 119
Elaeocarpus resinosus 524
Elaeopten 83
Elateriospermum Tapos 550
— *Tokbrai* 524
Elemicin 507
Elemiöl, Geschichte 167
El Ṛazî 218
Elze 408
Emulsin 551
Enfleurage, Anwendung 260
— verschiedene Ausbeute 260
Enfleurage à chaud 280
— *à froid* 273
Enfleurer 273
Enklaar 294, 295, 372, 376
Entfernung des Pflanzenwachses aus den konkreten Ölen 299
Epirixanthes cylindrica 523
— *elongata* 523
Erdmann, H. 372
Erdmann, E. 349, 379, 381, 449, 501, 562
Erhöhung des Estergehalts, künstl. 636
Erica arborea 443
Eriobotrya japonica 550
Erlenmeyer 176
Erstarrungspunkt 581
— des Rosenöls 583
Erythrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ aus γ-Terpinen 337
Erythroxylon bolivianum 523
— *Coca* 523
Essences 280
— *concrètes* 263, 265
Essigäther 526
Essigsäure 517
Ester, Bestimmung 590
— Nachweis 520, 636
Estergehalt, Zusätze zur Erhöhung 636
Esterzahl 590
Estragol 494
Ettling 176
Eucalyptol 544, siehe auch Cineol.
Eucalyptusöl 421
— Geschichte 178
Eugenol 500
— Bestimmung 611, 616
— — des freien 618
— — — gesamten 612, 617
Eugenolmethyläther 502
Euonymus Philiatrus 47
Eupatorium africanum 539
— *Ayapana* 539
Evernia prunastri 260
Exochorda Alberti 550

Extraits aux fleurs 265, 280
Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln 260, **261**
— mit nichtflüchtigen Lösungsmitteln 273
— mit nichtflüchtigen Lösungsmitteln in der Wärme 280
Extraktionsapparat (Garnier) Abbildg. 271
Extraktionsverfahren, industrielle Anwendung 263
Eykman 126, 493, 505

F

Farbreaktionen 589
Farina 71
Farnesal aus Farnesol 416
Farnesol 416
Fauler Heinz 230
Fauré 142
Favrot 261
le Febvre 143
Feldmann 356
Fenchelholz 139
Fenchelöl, Geschichte 185
Fenchen, Darstellung 322
— Eigenschaften 323
— Vorkommen 322
Fencholensäuren 478
Fenchon 476
— aus Fenchylalkohol 416
Fenchonoxim 477
Fenchylalkohol **415**, 477
— Darstellung 415
— Konstanten 415
— Vorkommen 415
Festuca Poa 549
Fette, Fähigkeit der, Blütenöl aufzunehmen 273
Fettes Öl, Nachweis in ätherischen Ölen 634
Fettgemisch für Pomade 276
Ficus annulata 523
— *Benjamina* 523
— *elastica* 523
— *geniculata* 523
Ficus pilosa 523
— *pilosa* var. *chrysocannia* 523
— *retusa* var. *nitida* 523
— *xylophylla* 523
Fiddichow 190
Firbas 628
Flacco 184
Florentiner Flasche, Geschichte 242
Flores stoechados arabicae 196
Floridus 187
Flüchtige Lösungsmittel zur Extraktion von Blüten 260, **261**, 263
Flückiger 205, 512
Foeniculum sinense 130
Fontenelle 143
Formaldehyd 422
Formylierung 599
de Fourcroy 73
Fraktionierte Destillation 583
Frankfurter Liste 42
Franklin 170
Fremy 143
Friedländer 514
v. Friedrichs 358
Friswell 553
Fuchs 47, 61
Furfurol 365, **448**
Furnus Acediae 230

G

Gadamer 145, 355, 356, 552, 628
Galbanumöl, Geschichte 189
Galenus 21, 105, 131
Galium triflorum 539
Galgantöl, Geschichte 115
Gandurin 355, 420
Gans, als Vorbild einer Retorte 217
Garcia da Orta 110, 116, 120, 136, 146, 188, 213
Gardenia Fitzalani 524
— *Schoemannii* 524
Gardner 320
Garnierscher Extraktionsapparat Abbildung 271
Garuga 523
Gattermann 515

Gaubius 80, 124, 137, 160, 205
Gaultheria fragrantissima 524
— *leucocarpa* 524
Gaultherin 525
Gay-Lussac 154
Geber 23, 218, 219
Gebrochene Destillation 86
Gehlen 101
Genvresse 358
Geoffroy 76, 79, 80, 101, 115, 119, 161, 195, 200, 207, 212
Geraniol 373
— aus Citral 427
— Abscheidung aus einem Öl 378
— Anlagerung von Natriumbisulfit 377
— Charakterisierung 379
— Einwirkung von Benzoylchlorid 383
— Isolierung 373
— Isomerisation zu Linalool 375
— Konstanten 375
— Oxydation 375, 426
— Reduktion 376
— Synthese 375
— Trennung von Citronellol 382, 383
— Überführung in Terpineol 394
— — — Citronellol 379
— Vorkommen 373
Geraniolchlorcalciumverbindung 373
Geraniolmono- und dioxyd 543
Geranioltetrabromid 377
Geraniumöl, Geschichte 155
Geraniumsäure, Ausgangsmaterial bei der Citronelloldarstellung 383
— aus Citral 429
Geraniumsäurenitril, Verseifung zu Methylheptenon 454
Geranylacetat 530
Geranylcarbaminsäureester 378
Geranylester, Darstellung 377
Geranylformiat 529
Geranyl-α-naphthylurethan 378
Geranylphenylurethan 378
Geranylphthalsäureester 378
Gerhardt 86, 87, 156, 541, Anm.
v. Gerichten 509
Gerlich 144
Gertinger 186
Geruch, Physiologie des 573, Anm.
Gesamteugenol, Bestimmung 617
Gesner, Conrad 47, 53, 100, 105, 114, 130, 133, 145, 156, 160, 164, 166, 170, 171, 175, 184, 190, 191, 195, 198, 209, 211, 233, 234
Gesner, J. A. 119
Gespannter Dampf bei der Destillation, Geschichte 241
Giengiario confetto 118
Giese 186.
Giesecke 156
Gildemeister 127, 308, 345, 378, 381, 492, 530, 611
Ginsberg 509
Gironniera subaequalis 523
Gladstone 89, 112
Glaser 143
Glauber 69, 235
Gluconapin 568
Glucosid, Benzylsenföl lieferndes 568
— Butylsenföl lieferndes 567
— Crotonylsenföl lieferndes 566
— Eugenol lieferndes 500
— Oxybenzylsenföl lieferndes 568
— Senföl lieferndes 564
Glucoside, Blausäure liefernde 551, 552
— Methylsalicylat liefernde 525
Glucotropaeolin 568
Glyceria aquatica 549
Glycerinmonoacetat zur Erhöhung des Estergehalts 636
Glykol aus β-Phellandren 342
— aus Safrol 505
— $C_{10}H_{20}O_3$ aus Diosphenol 513
— $C_{14}H_{22}O_4$ aus Caryophyllen 350
Gmelin 138
Gnetum Gnemon β ovalifolium 523
Godlewski 325, 327
Goebel 186
Göppert 526
Göttling 138, 186
v. Gorup-Besanez 156
Gourmand 383
Grabaddin medicamentorum compositorum 26
Graberg 207

Grabowski 176
Grälert 497
Granomastice 170
Gregor 619, 620
Gren 73
Griechen, Destillierkunst 19
Griffithia acuminata 524
— *eucantha* 524
Grignard 310, 415
Grignardsche Reaktion 303
Grimaux 140, 532
Grimm 156, 453
Grosser 180
Grossularia nigrum 549
— *rubrum* 550
Grüssner 619, 620
Guajen 355
— blaue Farbe 421
Guajol (Sesquiterpenalkohol) 420
Guajylmethyläther 420
Guerbet 353, 354, 412
Guibourt 88, 143
Guignard 565
Guilandina 523
Guillaumin 491
Gurjunbalsamöl, Geschichte 170
— Nachweis 632
Gymnema latifolium 551
Gymnogramme aurea 549
Gynerium argenteum 549
Gynocardia odorata 550
Gynocardin 552

H

Haarmann 350
Hagen 191
Hakka 205
Hakuku 205
Haller 411, 413, 475
Hallwachs 156
Hancock 103
Hâncu 470
Hanuš 606, 607, 608, 609
Harbordt 156
Harib 149
Harpestreng 125
Harpullia imbricata 524
Harries 97, 340, 382, 385, 434, 436, 466, 468
Harrison 146
Hartwich 564
Hasse 80, 179
Haussner 357
Heerabolen 358
Helenin 541, 542
Heliotropin 447, 506
— Prüfung auf Verfälschungen 448
Heliotropingeruch, Ursache 447
Helle 323, 415
Hellwig 178
van Helmont 69
Henrich 462, 464
Henriques 515
Henry 114, 172
Heptan 292
Heptylalkohol 366
Herberger 201
Herford 211
Hérissey 607
Herniaria glabra 538
Herodot 108, 145, 166, 215
Herzfeld 636
Herzig 619
Hesperides Norimbergensis 161
Hesse 260, 261, 280, 381, 529, 558, 559, 561, 562, 612, 614
Heusler 96
Hevea brasiliensis 451, 550
— *spruceana* 451, 550
Heveen 359
Hexacentris coccinea 524
Hexahydrocymol aus Menthol 405
akt. Hexylalkohol 366
n-Hexylalkohol 366
Hexylenalkohol 368
Heyer 162, 186
Hierochloa alpina 538
— *australis* 538
— *borealis* 538
Hieronymus Rubeus 149
Hildegard 107, 117, 125, 181, 182, 187, 197, 203, 207, 212
Himmelmann 382, 385, 436
Hirschsohn 547

Hirzel 96, 262
Hlasiwetz 176
Hoering 497, 506
Hoffmann, Friedr. 73, 74, 79, 80, 108, 112, 139, 165, 175, 202, 207, 212, 237
Hofmann, A. W. 144, 552, 568
Holcus lanatus 549
Holzgeist als Extraktionsmittel 262
Homalium javanicum 524
— *tomentosum* 442, 524, 550
Homberg 69, 79, 80, 81
Homoanissäure 495
Homocamphersäure 472
Homopiperonylsäure 505
Honorius 122
Hopfenöl, Geschichte 127
Horreae piperatariae 122
Houton-Labillardière 82, 101
Hüblsche Jodadditionsmethode 588
Hüthig 349, 391
Hugues 105
Huile aetherée 100
— *antique* 278
— *française* 278
— *parfumée* 278
Humulen 352
Humulenderivate 353
Hunteria corymbosa 524
Huth 379
Hydnocarpus alpina 524, 550
— *anthelminthica* 550
— *inebrians* 550
— *venenata* 524
— *Wightiana* 524
Hydroaromatische Aldehyde 449
— Alkohole 391
— Ketone 457
Hydrochinon zur Darstellung von Hydrochinonäthyläther 497
Hydrochinonäthyläther 497
Hydrochlorcarvoxim 312
Hydrocumarin 538
— aus Cumarin 540
Hydroxycamphocarbonsäure 472
Hydrozimtsäure aus Phenylpropylalkohol 390
Hygrophorus agathomus 549
— *cerasinus* 549

I

Ibn Chaldun 26, 147
Ibn Kurdadbah 115
Illisch 201
Imru-l-Kais 133
Inder, Destillierkunst 17
Indigofera galegoides 551
Indischer Hanf 296
Indol 558
Infusion 280
Ingweröl, Geschichte 117
In'ouye 205
Inula Helenium 541
Inulin 541, Anm.
Ipomoea dissecta 551
— *obscura* 550
— *sinuata* 551
— *vitifolia* 551
Iren aus Iron 488
Iron 487
Isoalantolacton 542
Isoamylalkohol 366
Isoanethol 494
Isoapiol 510
Isoborneol 320, 414
— aus Campher 474
— Unterscheidung von Borneol 413
Isoborneolbromalverbindung 312
Isobornylphenylurethan 321
Isobuttersäure 341, 342, 518
Isobutylalkohol 366
Isobutylsenföl 567
Isocampholsäure aus Borneol 412
Isocamphoronsäure 478
Isocarvoxim 460
Isoelemicin 508
Isoeugenol 503
Isoeugenol, Oxydation zu Vanillin 446
Isofenchen 323
Isofenchylalkohol 323
Isofenchylphenylurethan 323
Isoheptylsäure 518
Isomenthon 469
Isomyristicin 509
Isonandra Mottleyana 550
Isooxycuminsäure aus Carvacrol 492
Isopren 294

α-Isopropyl-γ-acetyl-n-buttersäure 513
Isopropylbernsteinsäure aus α-Phellandren 341
$\triangle^2$-Isopropylcyclohexenon aus β-Phellandren 341
Isopropyl-1-cyclohexen-2-on-4 342
Isopropylessigsäure 518
α-Isopropylglutarsäure 342
— aus β-Phellandren 341
$\triangle^3$-Isopropylhexenon, Übergang in Terpinenol-1 399
Isopropyl-m-kresol 489
Isopropyl-o-kresol 491
α-Isopropyl-α'-methyladipinsäure 513
Isopulegol 403
— aus Citronellal 434
— — Citronellol 385
— Bildung 403
— Nachweis 404
Isopulegon 434, **465**
Isopulegonoxim 463
Isosafrol 505
— aus Safrol 506
— Oxydation zu Heliotropin 447
α- und β-Isosafrol 506
Isosantalene 354
Isothiocyanallyl 564
Isothiocyanpropenyl 567
Isovaleraldehyd 366, **423**
Isovaleraldehydthiosemicarbazon 423
Isovaleriansäure 366, 423, **518**
Istachri 188
Ittner 154
Ives 128

J

Janus Damascenus 27
Japancampher 472
Jara-Jara 515
Jasmin, Ausbeute an Öl bei der Extraktion 266
Jasmin, Verhalten bei der Extraktion 273
Jasminblüten, Ausbeute an Öl bei der Enfleurage mit Fett und mit Paraffinöl 280
Jatropha angustidens 451, 550
Java lemon olie 433
Jeancard 97, 265
Jehanger 68
Joannes Actuarius 148
Jodabsorption 586
Jodadditionsmethode nach Hübl 588
Jodoform aus Aceton (Nachweis) 451
Jodol, Reagens auf Cineol 547
Jodphosphonium, Reagens auf Octylaldehyd 424
Johnson 340
Johnston 167
Jonas 514
Jonon 429, **483**
— Bestimmung 486
— Darstellung 483
α- und β-Jonon 483
α- und β-Jononsemicarbazon 486
Jonquille, Extraktion 273
Judaeus 191, 206
Jünger 405, 471
Juncus 109
— *odoratus* 41

K

Siehe auch C

Kachler 319
Kadeöl, Geschichte 106
Kämpfer 134, 151, 188
Kajoe garoe 420
Kaliumbisulfat, Einw. auf Geraniol 376
Kaliummethylsalicylat 525
Kalkprobe (Chlorprüfung) 630
Kallen 541, 542
Kalm 102, 114, 140
Kamillenöl, Geschichte 210
Kane 195
Kapellenöfen 231
Kapuzinerkresse 568
Karl der Große 107, 142, 179, 184, 187, 194, 203.
Karmeliter-Geist 71
Kautschuk, trockne Destillation 329
Keir 151
Kekulé 90
Kelbe 298
Kemp 126
Mc. Kenzie 513
Kerria japonica 550

Ketolacton $C_{10}H_{16}O_2$ aus α-Terpineol 396
Ketomenthylsäure 471
— aus Menthol 405
Keton $C_9H_{14}O$ aus Camphen 320
Ketone, alicyclische 457
— aliphatische 450
— aromatische 456
— Bestimmung 609
— Entfernung aus ätherischen Ölen 290
— Nachweis 291
Ketonmoschus 556
Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Caryophyllen 350
Kiggelaria africana 550
Kindt 81, 85, 101
Kirschlorbeeröl, Geschichte 154
Klages 405, 471, 493
Klaproth 134
Kleber 294, 295, 327, 610
Klima und Zusammensetzung der ätherischen Öle, Beziehungen zwischen [286
Klimont 97, 588
Knigge 205
Knoll 97
Köhler 308, 557
Körner 144, 145
Kohlenoxysulfid 565
Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ aus Citronellol 384
Kohlenwasserstoffe, alicyclische 300
— aliphatische 292
— aromatische 296
— Nachweis 291
Kokosfett, Nachweis in ätherischen Ölen 635
Komppa 304, 473
Kondakow 513
Konkrete Öle 265
Kosmas Indikopleustes 128
v. Kostanecki 514
Krafft, Joh. 237
Kraftheim, Crato von 237
Kremel 588, 590, 627
Kremers 346, 349, 433, 609, 615
Krüger 454, 455, 483, 487, 488
Kümmelöl, Geschichte 182
Künstlicher Campher 311
Künstlicher Moschus 554
Künstliches Löffelkrautöl 567
— Wintergrünöl 523
Kunigundenkraut 200
Kunkel 79, 80, 195
Kuntze 629, 630
Kunzemüller 212
Kurbatow 112
Kurdadbah 125
Kurrimia ceylanica 550

L

Labillardière 177, 178
Lactone 538
Ladanumöl, Geschichte 171
Ladenburgscher Kolben 585
Lävulinsäure aus Citral 429
— — Geraniol 377
— — Linalool 371
— — Methylheptenon 455
Lafont 319, 533, 534
Lallemand 203
Lamarkia aurea 549
Landolphia Watsonii 524
Lange 144
Langles 149
Lapis philosophorum 25, 66, 215
Laserpitium 188
Lasia aculeata 549
— *Zollingeri* 549
Lastrea 549
Lathyris odorata 561
Laurent 87
Laurinaldehyd 424
Laurineencampher 472
Laurinsäure 519
Laurocerasin 438, 552
Lauwerenburg 82
Lavendeldestillation, Geschichte 234
Lavendelöl, Geschichte 196
Lavoisier 82
Ledumcampher 419
Lees 367, 368
Leeson 88
Lehmann 623
Leiocarpus arboreus 524
Lemery 69

Lemonol 373
Lepeschkin 356
Lepidium sativum 549
Leroide 479
Lescarbot 105
Leuckart 406
Levallois 588
Lewis 77, 199
Liatris odoratissima 539
— *spicata* 539
Libanon-Cedernöl, Geschichte 108
Liber de destillatione 59
— *de materia medica* 216
— *de vinis* 59
Licareol 368
Lignum aquilae 168, Anm.
Lignum pavanum, floridum, Xylomarathrum 139
Liebig 84, 154, 176
Liebstocköl, Geschichte 186
Limonen 324
— Darstellung 324
— Eigenschaften 325
— Nachweis 326
— Vorkommen 324
Limonenmonochlorhydrat 325
Limonenmonoxyd 543
Limonennitrolanilin 326
Limonennitrolbenzylamin 326
Limonennitrolpiperidin 326
Limonennitrosat 326
Limonennitrosochloride 326
Limonentetrabromid 326
Linaloeöl, Geschichte 168
Linalool 368
— Identifizierung 373
Linalool, Konstanten 370
— Konstitution 371
— Oxydation 371
— — zu Citral 373, 426
— Reduktion 372
— Überführung in Geraniol 375
— — — Terpineol 394
— Verhalten bei Acetylierung 597
— Vorkommen 368
Linaloolen 372
Linaloolmono- und dioxyd 543
Linaloolthiozonide 372
Linalylacetat 528
— Thiozonid 372
Linalylchlorid 376
Linalylester, Darstellung 373
Linalylnaphthylurethan 373
Linalylphenylurethan 373
Linamarin 552
Lindera Benzoin 523
Lindsaya cultrata 539
Linebarger 553
Link, J. H. 79
— H. C. 181
Linum perenne 451, 550
— *usitatissimum* 451, 550
Liphard 162
Lippich 578
Liquor antarthriticus Pottii 101
List 86
Lobelius 111
Loblied vom branntewein 43, Anm.
Lochner 177
Lodovico Barthema 132
Löffelkrautöl, Geschichte 141
— künstliches 567
Löslichkeit 585
Löslichkeitszahl 587
Löwig 182
Lonicer 47, 137, 175, 184, 220, 227, 231
Lorbeeröl, Geschichte 141
Lotus arabicus 550
— *australis* 550
Lotusin 552
de Luca 144
Lucas 153
Lucuma Bonplandia 551
— *mammosa* 551
— *pomifera* 551
Ludovici 137
Ludwig 144
Lüdersdorff 103
Lullus 38, 194
Lunge 296
Lyford 607

M

Maba 524
Macer Floridus 107
Macintosh 103

Macisöl, Geschichte 131
Macquer 81
Mähl 156
Magellan 173
Magisterium magnum 34
Magnolia fuscata 526
Maier 96
Maiglöckchen, Extraktion 273
— Mazeration 282
Mammutfichte 296
Mangifera 524
Manihot Bankensis 451, 550
— *Glaziovii* 451, 550
— *palmata* 451, 550
— *utilissima* 451, 550
Manihotoxin 552
Manjeau 167
Mann 557
Mannich 470
Manucci 149
Marasmius oreades 549
Marcellus Empiricus 183
Marco Polo 116, 117, 123, 129, 134
Marcus Aurelius 191
— Graecus 31, 32
Margueron 81, 101, 212
Markownikoff 381
Marsdenia tenacissima 524
Marsh 320
Martius 112, 121
Massignon 263, 266
Masson 366, 367
Mastixöl, Geschichte 169
Masudi 120, 125, 129
Maticocampher 420
Mattheus 116
Matthiolus 47, 105, 146, 231
Maud 139
Maumenésche Schwefelsäureprobe 588
Mayer 376
Mazeration 280
Mazerationsverfahren, Anwendung 260
Mc. Kenzie 512, 513
Megusa 206
Meißner 131, 190
Melica altissima 549
— *ciliata* 549
Melica nutans 549
— *uniflora* 549
Melilotsäure 540
Melilotsaures Cumarin 539
Melilotus alba 539
— *altissima* 539
— *hamatus* 539
— *leucantha* 539
— *officinalis* 539
Melisoma pendula 524
Melissenöl, Geschichte 201
Melodinus laevigatus 524
— *orientalis* 524
Memecylon 524, 551
Du Menil 138
Mentha aquatica 204
— *balsamica* 204
— *crispa* 204
— *Menthastrum* 203
— *piperita*, Geschichte 204
— *rubra* 204
— *sarracenica* 204
Menthaöle, Geschichte 203
Δ^{1}-p-Menthen aus Menthol 205
Δ^{1}-Menthenon aus Terpinenol-1 399
Menthol 404
— Darstellung 404
— Konstanten 405
— Nachweis 406
— Trennung von Menthon 406
— Vorkommen 404
l-Menthol aus Pulegon 463
Menthon 468
— aus Menthol 405
— Bestimmung 610
— Trennung von Menthol 406
Menthonisoxim 470
Menthonoxim 383, 470
Menthylacetat 537
Menthylbenzoat 406
Menthylisovalerianat 537
Menthylphenylurethan 406
Mercuriacetat, Einwirkung auf Anethol [496
Mercurium vegetabile 34
Merkaptan im Bärlauchöl 564
Merling 488
Merremia vitifolia 550

Messinger 615
Mesue 26, 107, 149
Metallgehalt der ätherischen Öle, frühzeitige Beobachtungen 237
Metastyrol 297
Methacrylsäure 519
4-Methoäthylphenol-2-methylsäure-1 492
p-Methoxybenzaldehyd 443
p-Methoxybenzoesäure 250
p-Methoxyphenylaceton 456
p-Methoxyphenylessigsäure 495
p-Methoxyphenylglyoxylsäure 496
o-Methoxyzimtaldehyd 545
p- — 444
p-Methoxyzimtsäure 520
β-Methyladipinsäure 436
— aus Citronellal 436
— — Citronellol 385
— — Menthol 405
— — Menthon 471
— — Pulegon 465
Methyläthylessigsäure 518
β,β-Methyläthylpropylalkohol 366
Methylalkohol 365
Methyl-n-amylcarbinol 366
Methyl-n-amylketon 367, **451**
Methylanthranilsäuremethylester 563
Methylbenzoat 521
Methylchavicol 494
Methylchlorid als Extraktionsmittel 262
Methylcinnamat 522
Methyl-p-cumarsäure 520
β-Methylcumarsäure aus o-Methoxyzimtaldehyd 445
1,3-Methylcyclohexanon 463
Methyleugenol 502
Methylheptenol 377
— aus Methylheptenon 455
Methylheptenon 453
— aus Citral beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung 427
— — durch Oxydation 429
— Nachweis 455
— Trennung von Citronellal 435
Methyl-n-heptylcarbinol 367
Methyl-n-heptylketon 367, **451**
β-Methylindol 560
Methylisoeugenol 504
— aus Methyleugenol 502
α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure 430
Methyl-n-nonylcarbinol 368
Methyl-n-nonylketon 368, **451**
Methylsalicylat 523
Methylsalicylsäure 445
Methylzahl 619
Methylzahlen verschiedener Öle 620
Meudon 107
Meydenberger 61
Meyer 172
Michael VIII. 148
Michaux 102
Mieržinski 96
Milium effusum 538
Miller 533
Millon 262
Mineralöl, Nachweis in ätherischen Ölen 635
Mirande 551
Mirbanöl 553
Mischocarpus fuscescens 524
Modecca Wightiana 550
Möslinger 549
Mohammed Achem 149
Mohr 575, 577
Mohrenkopf, Entstehen des Namens 220
Molekulares Brechungsvermögen 581
Molekularrefraktion 581
Molle 546
Monardes 140, 146
Monk 155
Monoanetholdibromid 495
Monobromisoeugenoldibromid 503
Monobrommethylchavicoldibromid 495
Monotropa Hypopithys 524
Monteil 406
More 332
Morinda citrifolia 517
Moringa pterygosperma 278
Moschus, künstlicher 554
Moßler 588
Mousse de chêne 260
Mucuna gigantea 523
Müller 345
von Müller, Ferdinand 178

Murray 143, 153
Murraya exotica 558
Musc Baur 556
Muskatnußöl, Geschichte 131
Muskon 554
Mussaenda frondosa 524
— *officinalis* 524
— *rufinervia* 524
Musschenbroeck 139
Myntza major 203
Myrcen 294
Myrcenol 295
Myristica intermedia 523
Myristicin 508
Myristicinaldehyd 508, 509
Myristicinsäure 508, 509
Myristinsäure 519
Myronsaures Kali 564
Myrosin 564
— Geschichte 143
Myrrhenöl, Geschichte 163
Myrtenal aus Myrtenol 409
Myrtenol 408

N

Nachweis von Äthylalkohol 633
— — Cedernholzöl 632
— — Chloroform 636
— — fettem Öl 634
— — Gurjunbalsamöl 632
— — Kokosfett 635
— — Mineralöl 635
— — Petroleum 635
— — Terpentinöl 632
— einiger Verfälschungsmittel 632
Nägeli 475
Nandina domestica 451, 549
Nania vera 524
Naphthalin 296
β-Naphtholäther 514
Narde 109
Nardostachys Jatamansi Öl von, Geschichte 208
Nardus celtica 196, 209 Anm.
— *indica* 196, 209 Anm.
— *italica* 196, 209 Anm.
— *syrica* 209
Naschold 381, 531
Nasini 490
Natriumamid zur Phenolbestimmung 613
Nauclea fagifolia 524
— *polycephala* 524
Naudin 188, 263
Naval stores 101
Nelkenöl, Geschichte 172
Nelkenstielöl, Geschichte 174
Nerd 208
Nerol 379
— Konstanten 380
— Oxydation zu Citral 426
— Synthese 380
— Vorkommen 380
Nerolidol 416
Neroltetrabromid 380
Neryldiphenylurethan 380
Neumann 76, 79, 112, 115, 119, 121, 124, 126, 131, 133, 138, 139, 156, 165, 167, 175, 190, 203
Neviusia alabamensis 550
New gross Destillirbuch 49
Ngai-Campher 409
Ngai-fên 409
Niccolo Conti 118
Nigritella angustifolia 538
— *suaveolens* 446
Niobeöl 521
Nitrile 549
Nitrobenzol 553
— Giftigkeit 554
Nitrosocarvacrol 493
Nitro-α-phellandren 342
Nitro-β-phellandren 342
p-Nitrophenylhydrazin, Reagens auf Butyraldehyd 423
Nitroprussidnatrium, Reagens auf Acetaldehyd 423
Nitrosopinen 312
Nitroverbindungen 553
Nonus Theophanes 148
Nonylaldehyd 367, 424
— Oxydation zu Pelargonsäure 424
n-Nonylalkohol 367
sek. Nonylalkohol 367
Nopinon 315
Nopinsäure 315

π-Norborneol 305
Norbornylchlorid 305
Norcamphen 305
Norisobornylchlorid 305
Nuces muscatarum 132
Nüscheler 56
Nuttallia cerasiformis 550
Nyctocalos brunsfelsiaeflorus 524

O

Occo 62, 100, 199
Ocimen 295
Ocimenol 295
Ocosotl 145, 146
Octylaldehyd 357, **423**
Octylalkohol 367
Octylen 294
Octylenalkohol 368
Öl aus amerikanischem Storax, Geschichte 145
Öle, destillierte, in Gebrauch bis zum Anfange des 16. Jahrhunderts 65
— der Agrumenfrüchte, Geschichte 157
— Fähigkeit der fetten, Blütenöle aufzunehmen 273
Ölsäure 519
— zur Erhöhung des Estergehalts 636
Oerstädt 124
Oeser 144
Olea destillata usitatoria 150
Olefinische Aldehyde 425
— Alkohole 368
— Ketone 453
— Kohlenwasserstoffe 294
— Terpene 294
Olefinisches Sesquiterpen 296
Oleum cedrinum 108
— *laurinum* 141
— *Levistici* 187
— *ligni Sassafras* 139
— *Ligustici* 187
— *mirabile* 33
— *radicis helenii* 209
— *rosarum verum* 149
— *Schaquerillae* 169
— *thuris* 166
— *Wittnebianum* 177
Ophiocaulon gummifer 550
Oppenheim 90
Optisches Drehungsvermögen 578
Orangenblüten, Extraktion 266
— Mazeration 282
Orangenblütenöl, Geschichte 162
Orangengruppe 91
Orchidée 528
Orchis fusca 538
— *militaris* 538
Orsini 162
O'Shaughnessy 171
Osmohydrophora nocturna 550
Osteomeles 550
Ostwald 576
Ovid 156
Oxalsäure aus Geraniol 377
Oxalsäuredimenthylester 406
o-Oxyacetophenon 456
o-Oxybenzaldehyd 442
p-Oxybenzaldehyd zur Darstellung von Anisaldehyd 444
p-Oxybenzylsenföl 568
Oxyde 542
Oxydihydrocarvon 460
o-Oxydihydrozimtalkohol aus Cumarin durch Reduktion 540
2-Oxy-4,6-dimethylchalkon aus Phloracetophenondimethyläther 514
α-Oxy-β-isopropyladipinsäure aus β-Phellandren 341
p-Oxyisopropylbenzoesäure 299
α-Oxy-β-isopropylglutarsäure aus α-Phellandren 341
Oxymenthylsäure 471
Oxymethylencampher 475
Oxymethylenmenthon zur Darstellung des Diosphenols 512
Oxymyristinsäure 519
Oxypentadecylsäure 519
p-Oxyphenetol 497
Oxyterpinylsäure 460
o-Oxyzimtsäureanhydrid 538
Ozonide des Pinens 310

P

Pabitzky 181
Palladius 152, 183

Palmarosaöl, Verfälschung mit Kokosfett 635
Palmitinsäure 519
Pangium ceramense 550
— *edule* 550
Panicum maximum 550
— *muticum* 550
Pao de aquila 168, Anm.
Paracelsus 31, 61
Paradieskörneröl, Geschichte 121
Paraffinöl als Extraktionsmittel 280
Paré, Ambroise 237
Parinarium 523
Parry 97
Passiflora alata 451, 550
— *coerulea* 451, 550
— *edulis* 451, 550
— *foetida* 451, 550
— *hybrida* 451, 550
— *laurifolia* 451, 550
— *maculata* 451, 550
— *princeps* 451, 550
— *quadrangularis* 451, 550
— *suberosa* 451, 550
Passy 260
Patchoulialkohol 419
Patchoulicampher 419
Paulli 211
Paulus Aeginetas 173
Pavame 138
Pavetta angustifolia 524
— *arborea* 524
— *barbata* 524
— *grandiflora* 524
— — var. *aurantiaca* 524
— — var. *lutea* 524
— *littorea* 524
— *longiflora* 524
— *longipes* 524
— *paludosa* 524
— *rosea* 524
Payen 128
Payena latifolia 550
Pebriers 123
Peetz 244
Pegolotti 116, 117, 120
Pelargoniumöl, Geschichte 155
Pelargonsäure 367
— aus Nonylaldehyd 424
Péligot 84, 138
Pelikan, als Vorbild einer Retorte 218
Pelletier 124, 165
Pelouze 84, 143
Peper Mint 204
Pepperers 123
Percival 183
Pereira 88
Periplus 122
Peristrophe angustifolia 539
Perkin 304, 443, 490, 527, 539
Perser, Destillierkunst 18
Persoz 87, 211
Petersiliencampher 182
Petersiliensamenöl, Geschichte 181
Petroläther als Extraktionsmittel 262, 263
— Reinigung 263
Petroleum, Nachweis in ätherischen Ölen 635
Petunga variabilis 524
Pfefferminzcampher 404
Pfefferminzöl, Geschichte 204
Pfefferöl, Geschichte 121
— aus langem Pfeffer, Geschichte 124
Pferdedung als Wärmequelle 223
Pflanzenwachs, Entfernung aus den konkreten Ölen 266
Pfruend 62
Pharmacopoea Augustana 141, 162, 170, 171, 184, 190, 199
— *medica physica* 139, 141
Phaseolunatin 552
Phaseolus lunatus 451, 550
— *Mungo* 451, 550
Phellandral 449
Phellandren 338
— Darstellung 340
— Konstanten 340
— Nachweis 341
— Vorkommen 338
β-Phellandren, Nachweis 342
Phellandrennitrit 341
Phenoläther 489
Phenolbestimmung 611
— nach Hesse 614
— — Schryver 613
— — Verley u. Bölsing 614

Phenolcarbonsäuren, Bestimmuug 614
Phenole 490
— Entfernung aus ätherischen Ölen 290
Phenylacetaldehyd 440
— aus Phenyläthylalkohol 388, 389
— Bestimmung 603
— Darstellung 440
Phenyläthylalkohol 388
Phenyläthylsenföl 568
Phenyl-α-brommilchsäure 440
γ-Phenylbuttersäure 548
Phenyl-α-chlormilchsäure 440
Phenylessigsäure 520
— aus Phenylacetaldehyd 441
— aus Phenyläthylalkohol 389
Phenylessigsäurenitril 552
Phenyl-1-α-furyl-3-allen 548
Phenylpropionsäurenitril 552
Phenylpropylalkohol 389
— aus Zimtalkohol 391
— Identifizierung 390
— Vorkommen 389
Philadelphus Coronarius 561
Philiatrus 59
Philip 633
Phloracetophenondimethyläther 514
Pholiota radicosa 549
Phosphorsäureanhydrid, Einwirkung auf Geraniol 376
Phosphorsäuremethode zur Cineolbestimmung 622
Phosphortrichlorid, Einwirkung auf Geraniol 382
Photinia arbutifolia 550
— *Benthamiana* 550
— *serrata* 523
— *serrulata* 550
— *variabilis* 550
Photoanethol 497
Phthalsäuredimenthylester 406
Phthalsäuremonomenthylester 406
Phu 206, 207, 209
Phyllanthus zeylanicus 524
Physikalische Eigenschaften, Feststellung 574
Piccard 352
Pierardia dulcis 524
Piesse 96
Pigafetta 132, 173
Pilet 97
β-Pimelinsäure 471
Pinen, Überführung in Borneol 410
α-Pinen 305
— Eigenschaften 308
— Nachweis 311
— Vorkommen 306
β-Pinen 314
— Eigenschaften 314
— Nachweis 315
— Vorkommen 314
Pinenchlorhydrat, sogenanntes 311
Pinenmonochlorhydrat 311
Pinennitrolbenzylamin 313
Pinennitrolpiperidin 313
Pinennitrosochlorid, Ausbeute 313
— Darstellung 311
Pinenoxyd 543
Pinenozonide 310
Pinocarveol 407
— Nachweis 408
Pinol 309, 312, 542
cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin 542
Pinolhydrat 309
Pinonsäure 310
— Darstellung 313
Pinus Jeffreyi 292
— *Sabiniana* 292
Pinylaminacetat, Umsetzung zu Pinocarveol 408
Piperarii 123
Piperin als Ausgangsmaterial der Heliotropindarstellung 447
Piperonal 447, 505, 506
Piperonylalkohol aus Heliotropin 448
Piperonylsäure 505
— aus Heliotropin 448
Pirus siehe *Pyrus*.
Pistacia Terebinthus 99
Pittosporum resiniferum 292
Piver 262, 280
Platearius 117, 152, 188, 194
Platinmohr bei der Reduktion 376
Plautus 131
Plectronia dicocca 551
Pleißner 462

Plinius 21, 40, 105, 107, 108, 119, 122, 131, 142, 152, 155, 166, 183, 189, 190, 196, 202, 206, 209, 215
Plowman 411
Plutarch 115, 119, 166
Pneumatische Methode zur Extraktion von Blüten 280
Poa pratensis 549
Podocarpus chinensis 523
— *Nageia* 523
Poivre 174
Polarisation und Zusammensetzung der ätherischen Öle 288
Poleiöl, Geschichte 206
Polier 151
Polygala Baldwini 523
— *calcarea* 523
— *javana* 523
— *oleifera* 523
— *Senega* 523
— — var. *latifolia* 523
— *serpyllacea* 523
— *variabilis* 523
— *vulgaris* 523
Polyphragmon 524
Polysulfide in ätherischen Ölen 564
Polyterebene 89
Polyzonium rosalbum 472
Pomade 276
Pomeranz 567
Pomeranzenbaum, Geschichte 159
Pomet 172
Pommade française 276
Ponce de Leon 138
Pond 97
Porta 48, 59, 100, 121, 124, 133, 137, 143, 145, 149, 160, 162, 171, 174, 175, 179, 184, 186, 195, 198, 211, 212, 242
Posth 541
Power 294, 295, 327, 367, 368, 509, 610
Priestley 81
Prileschajew 543
Primäre Alkohole, Darstellung 364
Primulaverin 525
Primverase 525
Primverin 525
Procter 127, 146, 193
p-Propenylanisol 495
4-Propenyl-1, 2, 5-trimethoxybenzol 506
4-Propenyl-1, 2, 6-trimethoxybenzol 508
Propionsäure 518
m-Propylphenol aus Safrol 505
Protocatechualdehydmethyläther 445
Protocatechualdehydmethylenäther 447
Proust 196, 200
Prüfung der ätherischen Öle 569
— auf Chlor 630
Prüfungsmethoden, chemische 587
— physikalische 575
Prulaurasin 438, 552
Prunus adenopoda 550
— *alleghaniensis* 550
— *americana* 550
— *Amygdalus* 550
— *Armeniaca* 550
— *avium* 550
— *Besseyi* 550
— *Capollin* 550
— *carolliniana* 550
— *Cerasus* 550
— *Chamaecerasus* 550
— *divaricata* 550
— *domestica* 550
— *javanica* 550
— *Laurocerasus* 550
— *lusitanica* 550
— *Mahaleb* 539
— *nana* 550
— *occidentalis* 550
— *Padus* 550
— *paniculata* 550
— *pendula* 550
— *pennsylvanica* 550
— *Persica* 555
— *Puddum* 550
— *serotina* 550
— *sphaerocarpa* 550
— *spinosa* 550
— *subhirtella* 550
— *undulata* 550
— *virginiana* 550
Pseudojonon 429, 483, 484
Psidium montanum 550

Psychotria celastroides 524
— *robusta* 524
— *undata* 524
Pteris aquilina 550
Pulegensäure 463
Pulegol 463
Pulegon 461
— Bestimmung 605, 609
— Reduktion zu Menthol 404
Pulegondioxim 464
Pulegonoxaminoxim 463
Pulfrich 580
Pulver, rauchloses 473
Pygeum africanum 550
— *latifolium* 550
— *parviflorum* 551
Pyknometer 576
Pyrethrum caucasicum 550
Pyridin zur Darstellung von Estern 377
Pyrus americana 550
— *Aria* 550
— *Aucuparia* 550
— *communis* 443
— *Cydonia* 550
— *germanica* 550
— *japonica* 550
— *Malus* 550
— *Mespilus* 550
— *pinnatifida* 550
— *Ringo* 550
— *spectabilis* 550
— *torminalis* 550

Q

Quercus bancana 523
— *glandulifera* 523
— *Junghuhnii* 523
— *pseudomoluccana* 523
— *spicata* 523
— *Teysmannii* 523
Quinta essentia 46, 66, 215
Quintessences 265
Quintessenz 31

R

Radziszewski 440
Rainfarnöl, Geschichte 211
Ralla 61
Ramel 178
Randia densiflora 524
— *dumetorum* 524
— *uliginosa* 524
Ranunculus arvensis 549
— *repens* 549
Rauchloses Pulver 473
Rautenöl, Geschichte 155
Rauwolfia spectabilis 524
Ray 204
Raymundus Lullus 33, 36
Recluz 155
Redi 130
Reformatsky 381
Reformirte Apothek 51
Reiche 172
Reifezustand der Pflanze, Einfluß auf die Zusammensetzung der ätherischen Öle 286
Reiff siehe Ryff
Reimer 443
Reinigung des Petroläthers 263
Rem(m)ler 153, 162
Reseda, Ausbeute an Öl bei der Extraktion 266
— Extraktion 273
Resina elemnia 167
Resorcinmethode zur Cineolbestimmung 622
Réuniol 381
Reymann 131
Rhamnus frangula 550
Rhases 218
Rhazes 115
van Rheede tot Draakenstein 110, 111, 119, 121, 124
Rhodinal 435
Rhodinol 373, 380, 381
Rhodischer Becher 109
Rhodotypos kerrioides 551
Ribes aureum 549
— *rubrum* 549
Ricinus communis 550
Riechprobe 574
Riechstoffe, Gewinnung aus Blüten 257
Rigand 131

Rinderfett zur Pomadengewinnung 276
Rindsblase, mit Wasser gefüllte, zur Kühlung 224
Rob de Laffecteur 193
Robillard 155
Robinia Pseudo-Acacia 561
Robiquet 84, 143, 154, 261
Rochleder 87, 201
Roeder 434, 466, 468
Römer, Destillierkunst der 20
Römisch Kamillenöl 209
Römische Myntza 204
Rönsch 131
Rojahn 346
van Romburgh 295
Rose von Jericho 147, Anm.
Rosen, Ausbeute an Öl bei der Extraktion 266
— Mazeration 282
Rosenhut, Geschichte 224
Rosenöl, Geschichte 18, 147
Rosenstearopten 293
Roseol 381
Roshanowitsch 325
Rosmarinöl, Geschichte 194
Rossi 48
Rossmyntza 203
Rother 602
Rottlera dispar 524
Rouelle 76, 80
Roure 262
Roxburgh 110, 170
Rubeus 48, 171, 184, 190
Rubus sundaicus 523
Ruellius 53
Rumpf siehe Rumphius
Rumphius 110, 116, 121, 129, 176
Runne 626
Ruotte 140
Rus 68
Russula foetens 549
Ruta graveolens 539
Ryff 47, 61, 100, 114, 133, 145, 164, 170, 171, 175, 184, 189, 195, 197, 220, 225
Ryparosa caesia 550
— *longipedunculata* 550

S

Sabatier 375
Sabina, Ableitung des Namens 107
Sabinaketon 317
Sabinen 316
— Nachweis 317
— Überführung in Terpinenol-4 400
Sabinenglykol 317
Sabinenhydrat 400
Sabinensäure 317
Sabinol 407
Sabinolglycerin 407
Sadebaumöl, Geschichte 107
Sadtler 604, 605
Säure $C_8H_{14}O_4$ aus Caryophyllen 350
Säuren 516
— Entfernung aus ätherischen Ölen 290
Säurezahl 590
Safranöl, Geschichte 112
Safranzünfte 113
Safrol 504
Saladinus von Aesculo 36, 100, 123, 129, 130, 149, 153, 155, 195, 197, 210
Salbeicampher 200
Salbeiöl, Geschichte 200
Salicylaldehyd 442
— Oxydation 443
— Reduktion 443
Salicylsäure 445, **520**
— aus Salicylaldehyd durch Oxydation 443
— zur Erhöhung des Estergehalts 636
Salicylsäureäthylester 527
Salicylsäureamylester 528
Salicylsäuremethylester 523
Saligenin, Oxydation zu Salicylaldehyd 443
*Salikounda*bohnen 538
Salix amygdalina 549
— *triandra* 549
Salomo III. 116
Salomonis-Apotheke (Leipzig) 61
Salway 509
Salze als Zusatz bei der Destillation 236
Salzsäure als Zusatz bei der Destillation 236

Sambucus nigra 551
Sambunigrin 438, 552
Sancto Amando 36, 153
Sandbad, Geschichte 219
Sandelholzöl, Geschichte 20, 128
Santalal 418
— Vorkommen 418
Santalcampher 418
α-Santalen, Eigenschaften 353
α- und β-Santalen, Derivate 354
Santalene 353
Santalole α- und β- 417, 418
— Eigenschaften 418
Santen 304
Santenglykol 305
Santennitrosochlorid 305
Santenol 305
Santo Amando 100
Sarcocephalus subditus 524
Sartorius 131
Sassafrasöl, Geschichte 138
Satie 97, 265
Saussure 185, 195, 200
Sawer 96
Schaub 154, 155
Scheele 81, 153
Scheuchzeria palustris 549
Schimmel & Co. 106, 126, 127, 134, 194, 322, 325, 335, 336, 344, 347, 352, 355, 370, 375, 382, 384, 388, 389, 390, 391, 394, 395, 398, 402, 418, 423, 426, 427, 433, 435, 439, 440, 441, 444, 454, 458, 463, 467, 469, 485, 487, 488, 490, 492, 494, 495, 499, 501, 502, 522, 525, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 534, 535, 536, 537, 539, 545, 549, 557, 563, 565, 582, 585, 597, 598, 599, 600, 602, 606, 608, 611, 622
Schindelmeiser 356
Schlangenrohr, Geschichte 219
Schleicheria trijuga 551
Schmidt 345, 357, 381, 382, 383, 433, 435, 436, 466, 487, 530, 531
Schmidt, E. 145
Schnedermann 112
Schnell 514
Schönos 109
Schönusöl, Historisches 18
Schöpf 102, 112, 114, 140
Scholtz 445
Schrader 84, 154, 155
Schreiner 97, 341, 346, 349, 578, 609, 615
Schröder 139, 141, 150
Schryver 612, 613
Schryversche Phenolbestimmung 599, 613
Schultz 202
Schwefelkohlenstoff **563**, 565
— als Extraktionsmittel 262, 264
Schwefelsäureprobe nach Maumené 588
Schwefelwasserstoff 563
— Verbindung mit Carvon 457
Schweinefett z. Pomadengewinnung 276
Schweizer 86
Scolopia Roxburghii 524
Scribonius Largus 20, 131, 142, 152, 183, 191, 196, 209
Scyphostachys coffeoides 524
Sedanolid 538
Seifenechtheit des Nitrobenzols 554
Selinen 351
— Eigenschaften 352
Sell 84, 85, 182, 185, 186
Semecarpus 524
Semmler 94, 97, 286, 294, 305, 354, 358, 392, 393, 407, 409, 414, 415, 417, 424, 426, 427, 477, 479, 480, 482, 507, 512, 513
Senderens 375
Senföl 564
— Bestimmung, gravimetrische Methode 629
— — Thiosinaminmethode 626
— — titrimetrische Methode 627
— Geschichte 142
— künstliche Darstellung 565
Senkwage 575
Senubol 208
Sequoia gigantea 296
Sequoien 296
Serapion 27, 129
Serpena 228

Serpentina 24, 32, 219
Serrès 105
Sesquitereben 89
Sesquiterpen, olefinisches 296
— aus Kadeöl 356
— — Minjak-Lagam-Balsamöl 357
— — der Rinde von *Ocotea usambarensis* 357
— leichtes, aliphatisches 344
Sesquiterpenalkohole
— aliphatische 416
— aus Eucalyptusöl 420
— cyclische 417
— tricyclische 419
Sesquiterpene 343
— Einteilung 344
— Konstitution 343
— künstliche Darstellung 343
— Siedetemperatur 343
— tricyclische 357
— unbekannte aus verschiedenen Ölen, Tabelle 359
Shin-I-Ho 206
Sideroxylon obovatum 524
Siedepunkt eines ätherischen Öles, Definition des Begriffes 584
— und Zusammensetzung der ätherischen Öle 288
Siedetemperatur eines ätherischen Öles 584
Siedeverhalten 583
Silber 188, 351, 498, 509
Silphion 188
Simon 97
Sinalbin 568
Sinigrin 564
— Geschichte 144
Sisymbrium 203
Skatol 560
Slare 137
Slawinsky 542
Sloane 172
Sloetia Sideroxylon 523
Smith 386
Snow 588
Sobrerol 309
v. Soden 346, 408
Soltmann 106
Solubility value 587
Sonnenbad, Geschichte 223
Sorbus Aucuparia 443
Sorghum halepense 549
— *nigrum* 549
— *vulgare* 549
de Soto 138
Soubeiran 83, 86
Spagyrische Kunst 31
Spermacoce semierecta 539
Spezifisches Brechungsvermögen 581
— Gewicht 574
— — Änderung der Temperatur 577
— — und Zusammensetzung der ätherischen Öle 287
Sphenodesme Wallichiana 524
Spica 209
— *Nardi* 196, 209
Spielmann 106, 121, 165
Spikdestillation, Geschichte 234
Spikenard 209
Spikenarde 208
Spiköl, Geschichte 196
Spiraea 293
— *Aruncus* 551
— *digitata* 442
— *Filipendula* 442
— *japonica* 551
— *Kneiffii* 551
— *Lindleyana* 551
— *lobata* 442
— *prunifolia* 550
— *sorbifolia* 551
— *Ulmaria* 442, 523
Spiritus Melissae compositus 201
— *salis* 236
— *terpenthinae* 100
Sponia virgata 549
Sprengel 576
Sprinz 542
Stahl 70
Stakte 109
Stange 154
Stearinsäure 519
Stearopten, Einführung der Bezeichnung 83
Steck 131

Steer 211
Steinkauler 296
Steinklee 539
Stenhouse 90, 167
Stephan 367, 383, 424, 631
Sterculia 550
Sternanisöl 298
— Geschichte 130
Stifftia chrysantha 524
Stipa hastricina 549
— *leptostachya* 549
— *tortilis* 549
Stockmann 138
Stöchasöl 196
Storaxöl, Geschichte 145
Storaxöle 297
Strabo(n), Walafried 166, 187, 212
Strabus = Strabo
Strache 601
Stranvaesia glaucescens 551
Strauß, als Vorbild eines Destillierapparates 217
Streblus mauritianus 523
Styracin 532
Styrax liquidus 146
Styrol 297
Styroldibromid 297
Styron 390
Sulfide 563
Sulfitmethode 604
Sung 130
Susruta 17, 115, 188
Swaim's *Panacea* 193
Sylvestren 332
Sylvestrendibromhydrat 334
Sylvestrendichlorhydrat, Darstellung 333
Sylvestrendijodhydrat 334
Sylvestrennitrolbenzylamin 333
Sylvestrennitrosochlorid 333
Sylvestrentetrabromid 333
Sylveterpin 334
Sylveterpineol 334
Symplocos fasciculata 524
Synesios 24, 27

T

Tacsonia 550
— *van Volxemii* 451, 550
Tamba Yasuyori 206
Tambor 514
α-Tanacetogendicarbonsäure 407
Tanaceton 479
Tanacetylalkohol 414
Tapia 355
Taraktogenos Blumei 524, 550
— *Kurzii* 550
Tardy 322
Taxa universalis 169
Tecoma mexicana 524
Tennant 240
Tereben 88
Terebenten 88
Terebinsäure 310, 396, 543
Terecamphen 88
Terephthalsäure 299, 310
Teresantalsäure 520
Ter Meulen 568
Terpen, Einführung des Namens 90
Terpene 300
— aliphatische 296
— Totalsynthese 304
Terpensynthesen 301
Terpentingruppe 91
Terpentinöl, Ableitung des Namens 99
— Geschichte 99
— — im 1. Jahrhundert 41
— Nachweis 632
— Verdünnungsmittel bei der Acetylierung 597
— amerikanisches, Geschichte 101
— aus Canadabalsam, Geschichte 105
— französisches, Geschichte 104
— schwedisches 298
— venetianisches, Geschichte 105
Terpenylsäure 310, 396
Terpilreihe 89
Terpin, Umwandlung in γ-Terpineol 398
Terpinen 315, 334
— aus Geraniol 376
— aus Phellandren 341
— Darstellung 335
— Eigenschaften 335
— Nachweis 337
— Vorkommen 335
γ-Terpinen, Oxydation 337

Terpinendihydrobromid 336
Terpinendihydrochlorid 336
Terpinendihydrojodid 336
Terpinennitrolbenzylamin 336
Terpinennitrolpiperidin 336
Terpinennitrosit 336
Terpinenol-1 392, **399**
Terpinenol-4 317, 336, **399**, 400
Terpinenterpin 336
Terpineol 325, **392**
— aus Geraniol 394
— aus Linalool 394
— Überführung in Carvonderivate 396
— — — Terpinhydrat 395
— Verhalten bei der Acetylierung 597
Terpineolnitrolanilin 397
Terpineolnitrolpiperidin 397
Terpineolnitrosochlorid, Darstellung 397
α-Terpineol aus Geraniol 376
— Eigenschaften 394
— Vorkommen 392
β-Terpineol 392, **397**
— Derivate 398
γ-Terpineol 398
Terpinhydrat 309, 325, 401
— aus Geraniol 376
— aus Linalool 372
— aus Terpineol 395
— Bildung, Vorkommen 401
— zur Verfälschung des Vanillins 447
Terpinolen 331
— Eigenschaften 332
Terpinolenerythrit 332
Terpinylacetat 533
— zur Erhöhung des Estergehalts 636
Terpinylformiat 533
Terpinylnaphthylurethan 396
Terpinylphenylurethan 396
Tetrachlorkohlenstoff als Extraktionsmittel 264
Tetrahydrocarlinaoxyd 548
Tetrahydrocarvon 336, 342
i-Tetrahydrocarvon 493
Tetrahydrocarvylamin 342
Tetrahydrocuminaldehyd 341, 342
Tetrahydrocuminylamin 342
Tetramethoxybenzoesäure 511
Thalictrum aquilegifolium 450, 549
Thea chinensis 524
— *cochinchinensis* 524
Thenard 86
Theophanes 27
Theophrast 119, 121, 142, 145, 152, 166, 189, 202
Thesaurus Euonymi Philiatri 55
Thibierge 143
Thielebein 165
Thiophenylketotetrahydrochinazolin 561
Thiosinamin 566
Thiosinaminmethode zur Senfölbestimmung 626
Thiozonide des Linalools 372
Thlaspi arvense 564
Thoms 509, 510, 511, 616, 617
Thujadicarbonsäure 317
Thujaketon 481
α-Thujaketonsäure 481
β-Thujaketonsäure 481
Thujen 400
Thujon (α und β) 479
— Charakterisierung 482
— aus Thujylalkohol 414
Thujonoxim 481
Thujonsemicarbazon 481
Thujontribromid 482
Thujylalkohol 414
— aus Thujon 481
Thunbergia grandiflora 524
Thus 170
Thymen 298
Thymianöl, Geschichte 202
Thymochinon aus Thymol 493
Thymohydrochinon 498
Thymohydrochinondimethyläther 498
Thymol 489
— aus Diosphenol 513
— Bestimmung 611, 615
Thymus nostras 202
Tiemann 95, 369, 376, 381, 382, 383, 392, 426, 428, 430, 431, 433, 435, 436, 443, 454, 455, 460, 466, 483, 484, 486, 487, 488, 529, 530, 531, 604

Tiglinsäure 519
Tilden 90, 91
p-Toluidin zur Erkennung des Furfurols (Farbreaktion) 449
Toluifera balsamum 539
p-Toluylsäure 299
Tonquinol 556
Totalsynthesen von Terpenen 304
Tournefort 80
Tragus 209, 210
Trallianus 120, 142, 152, 173, 183, 191
Trèfle 528
Tréfol 528
Tresh 346
Trewia 524
Triäthylcitrat zur Erhöhung des Estergehalts 636
Tribromapiol 510
Tribrommethyleugenol 502
Trichadenia ceylanica 550
Tricyclen 311
Tricyclische Sesquiterpenalkohole 419
— Sesquiterpene 357
Tricycloeksantalsäure 418
Triglochin maritima 451, 549
— *palustris* 549
Trimethylamin, Reagens auf Acetaldehyd 423
Trimethylgallussäure, Oxydationsprodukt des Elemicins 508
Trinitro-tert.-butyläthylbenzol 556
Trinitro-tert.-butyltoluol 556
Trinitro-tert.-butylxylol 556
1, 2, 8-Trioxymenthan aus α-Terpineol 396
Trioxyterpan vom Smp. 118° aus β-Terpineol 398
1,2,4-Trioxyterpan aus Terpinenol-4 400
Tritton 240
Tröger 356
Trommsdorff 85, 112, 126, 169, 175, 178, 180, 207
Troostwijck 82
Tropaeolum majus 568
Tschugaeff 406, 413
Tubal-Kain 214
Tuberose, Extraktion 273
Tucholka 345
Turmerol 421
Turnera 293
Turpinia sphaerocarpa 524
Tuttle 355

U

Uffenbach 227
Ulstad 35, 47, 220, 230, 233, 234
Umney 611
Uncineol 386
Undecylalkohol 368
Ungarisches Wasser 33, 71
Urostygma acamptophyllum 523
Uschaq 190
Uschack 191

V

Vakuumdestillation, Anfang der 240
Valentine 133
Valentyn 176
Valeriana, Herkunft des Namens 207
Vanillin 445
— Bestimmung 608
— — neben Piperonal 609
— Darstellung aus Coniferin 446
— — aus Isoeugenol 446
— Verfälschung 447
— Cumarin, Acetanilid, Trennung 609
de Varda 497
Vasco da Gama 123, 136
Vaubel 588
Vauquelin 84, 126
Veilchen, Mazeration 282
Veilchenketone 483
Venetianischer Terpentin, Ableitung des Namens 105
Veratrumsäure 503, **520**
Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$ aus Safrol 505
— $C_{10}H_{18}O_3$ aus Caryophyllen 350
Verbrennungsmethode, Chlorprüfung 630
Verfälschung des Vanillins 447
Verfälschungen, Erkennung von 572
Verfälschungsmittel, Nachweis einiger 632
Verley 454, 599, 612, 614
Vernonia arborea 524
Verseifung 589
Verseifungszahl 590

Vettori, Benedetto 237
Viburnum sundaicum 524
— *Tinus* 443
Vicia angustifolia 551
— *canadensis* 551
— *hirsuta* 551
— *macrocarpa* 551
— *sativa* 551
Vicianin 552
Victorius Faventinus 237
Vielhabersche Methode zur Blausäurebestimmung 625
Viktoria-Veilchen, Ausbeute an Öl bei der Extraktion 266
Villanovus 33, 38, 194
Villiger 327, 548
Vincent, Camille 262
Vinylessigsäurenitril 553
Vinylsulfid 564
Viola tricolor 524
Virgil 189
Viskositätsbestimmung 587
Visnea Mocanera 558
Vitalis de Furno 38
Vitis sessilifolia 538
de Vitri 159
Vitruvius 105
Vogel 154, 214
Voiry 393
Volkamer 161
Vortmann 615

W

Wacholderbeeröl, Geschichte 106
Wacholderholzöl, Geschichte 106
Wacholderteeröl, Geschichte 106
Wagner 310, 392, 460, 542
Walbaum 349, 372, 383, 391, 560
Wallach 91, 92, 94, 186, 286, 299, 304, 308, 311, 314, 317, 321, 322, 323, 326, 327, 335, 336, 337, 339, 340, 341, 349, 358, 381, 382, 383, 384, 392, 393, 394, 397, 399, 408, 414, 432, 454, 457, 459, 462, 464, 466, 467, 468, 469, 477, 478, 479, 480, 482, 545
Walther 181, 190, 608, 610
Wanderdestilliergeräte 238
Wasserbad, Geschichte 219
Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel 372
Wasserwert des Pyknometers 577
Wedel 200
Wedel, G. W. 108, 126, 138
Wedel, Joh. Ad. 112
Weidmann 182
Weihrauchöl, Geschichte 165
Weilinger 345, 357
Weißzimtöl, Geschichte 172
Welde 488
Wendlandia 524
Wermutöl, Geschichte 211
Wertheim 144
v. Westernhagen 131
Westphal 575, 577
Westrumb 178
Wiedemann 445
Wiegand, E. 188
Wiegand, O. 623
Wiegleb 80
Wier 141
Wiggers 86
Will 85, 144, 145, 156
Willert 124
Williams 156, 172, 176, 588, 589
Willstätter 376
Winckler 125, 154
Wintergrünöl, Geschichte 127, 192
Winther 64, 123, 133, 137, 175
Winton 540, 609
Witte, 131
Wittneben 177
Wöhler 84, 154
Wolf 56
Woodmann 607
Wormia triqueta 524

X

Xeranthemum annuum 551
— *cylindrium* 552
Ximenia americana 550
Xylol als Verdünnungsmittel bei der Acetylierung 597

Y

Yellow Pine Oil 415
Ylang-Ylangöl, Geschichte 131

Z

Zea Mays 549
Zeise 240
Zeiselsche Methode der Methylzahlbestimmung 619
Zeitschel 261, 529, 561, 562
Zeller 96, 211
Zenzeri verdi 118
Zimtaldehyd 441
— aus Zimtalkohol 391
— Bestimmung 602, 605, 606
— Darstellung 441
Zimtaldehyd, Vorkommen 441
Zimtaldehydsemioxamazon 606
Zimtalkohol 390
Zimtsäure 520
— aus Zimtalkohol 391
Zimtsäureäthylester 527
Zimtsäurebenzylester 532
Zimtsäuremethylester 522
Zimtsäurezimtester 532
Zingiberen 346
Zinin 144
Zirkulation 35, 222
Zitwersamenöl, Geschichte 114
Zosimos 24, 216, 217
Zucker zur Verfälschung des Vanillins 447
Zwenger 539

Tabelle I

zur Berechnung des Prozentgehaltes an Alkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$ aus den vor und nach dem Acetylieren gefundenen Verseifungszahlen, sowie an Essigestern dieser Alkohole.

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,35	0,28	0,28	0,35	0,28	0,28	1
2	0,70	0,55	0,55	0,71	0,56	0,56	2
3	1,05	0,83	0,83	1,06	0,84	0,84	3
4	1,40	1,10	1,10	1,41	1,11	1,12	4
5	1,75	1,38	1,38	1,77	1,39	1,40	5
6	2,10	1,65	1,66	2,12	1,67	1,68	6
7	2,45	1,93	1,94	2,47	1,95	1,96	7
8	2,80	2,20	2,21	2,83	2,23	2,24	8
9	3,15	2,48	2,49	3,18	2,51	2,52	9
10	3,50	2,75	2,77	3,54	2,79	2,81	10
11	3,85	3,03	3,05	3,89	3,06	3,09	11
12	4,20	3,30	3,33	4,24	3,34	3,37	12
13	4,55	3,58	3,61	4,60	3,62	3,66	13
14	4,90	3,85	3,89	4,95	3,90	3,94	14
15	5,25	4,13	4,17	5,30	4,18	4,23	15
16	5,60	4,40	4,45	5,66	4,46	4,51	16
17	5,95	4,68	4,74	6,01	4,74	4,80	17
18	6,30	4,95	5,02	6,36	5,01	5,08	18
19	6,65	5,23	5,30	6,72	5,29	5,37	19
20	7,00	5,50	5,58	7,07	5,57	5,66	20
21	7,35	5,78	5,87	7,42	5,85	5,94	21
22	7,70	6,05	6,15	7,78	6,13	6,23	22
23	8,05	6,33	6,44	8,13	6,41	6,52	23
24	8,40	6,60	6,72	8,49	6,69	6,81	24
25	8,75	6,88	7,01	8,84	6,96	7,10	25
26	9,10	7,15	7,29	9,19	7,24	7,39	26
27	9,45	7,43	7,58	9,55	7,52	7,68	27
28	9,80	7,70	7,87	9,90	7,80	7,97	28
29	10,15	7,98	8,15	10,25	8,08	8,26	29
30	10,50	8,25	8,44	10,61	8,36	8,55	30

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
1	0,47	0,39	0,39	0,47	0,40	0,40	1
2	0,94	0,79	0,79	0,94	0,79	0,79	2
3	1,40	1,18	1,18	1,41	1,19	1,19	3
4	1,87	1,57	1,58	1,89	1,59	1,59	4
5	2,34	1,96	1,97	2,36	1,98	1,99	5
6	2,81	2,36	2,37	2,83	2,38	2,39	6
7	3,28	2,75	2,76	3,30	2,78	2,79	7
8	3,74	3,14	3,16	3,77	3,17	3,19	8
9	4,21	3,53	3,56	4,24	3,57	3,59	9
10	4,68	3,93	3,96	4,71	3,96	3,99	10
11	5,15	4,32	4,36	5,19	4,36	4,40	11
12	5,61	4,71	4,76	5,66	4,76	4,80	12
13	6,08	5,11	5,16	6,13	5,15	5,20	13
14	6,55	5,50	5,56	6,60	5,55	5,61	14
15	7,02	5,89	5,96	7,07	5,95	6,01	15
16	7,49	6,29	6,36	7,54	6,34	6,42	16
17	7,95	6,68	6,77	8,01	6,74	6,83	17
18	8,42	7,07	7,17	8,49	7,14	7,23	18
19	8,89	7,46	7,57	8,96	7,53	7,64	19
20	9,36	7,86	7,98	9,43	7,93	8,05	20
21	9,83	8,25	8,38	9,90	8,33	8,46	21
22	10,29	8,64	8,79	10,37	8,72	8,87	22
23	10,76	9,03	9,19	10,84	9,12	9,28	23
24	11,23	9,42	9,60	11,31	9,51	9,69	24
25	11,70	9,82	10,01	11,79	9,91	10,10	25
26	12,16	10,21	10,42	12,26	10,30	10,51	26
27	12,63	10,60	10,83	12,73	10,70	10,92	27
28	13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28
29	13,57	11,39	11,65	13,67	11,49	11,75	29
30	14,04	11,79	12,06	14,14	11,89	12,17	30

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
31	10,85	8,53	8,73	10,96	8,64	8,84	31
32	11,20	8,80	9,02	11,31	8,91	9,13	32
33	11,55	9,08	9,31	11,67	9,19	9,43	33
34	11,90	9,35	9,59	12,02	9,47	9,72	34
35	12,25	9,63	9,88	12,37	9,75	10,01	35
36	12,60	9,90	10,17	12,73	10,03	10,31	36
37	12,95	10,18	10,47	13,08	10,31	10,60	37
38	13,30	10,45	10,76	13,44	10,59	10,90	38
39	13,65	10,73	11,05	13,79	10,86	11,19	39
40	14,00	11,00	11,34	14,14	11,14	11,49	40
41	14,35	11,28	11,63	14,50	11,42	11,78	41
42	14,70	11,55	11,93	14,85	11,70	12,08	42
43	15,05	11,83	12,22	15,20	11,98	12,38	43
44	15,40	12,10	12,51	15,56	12,26	12,68	44
45	15,75	12,38	12,81	16,91	12,54	12,97	45
46	16,10	12,65	13,10	16,26	12,81	13,27	46
47	16,45	12,93	13,40	16,62	13,09	13,57	47
48	16,80	13,20	13,69	16,97	13,37	13,87	48
49	17,15	13,48	13,99	17,32	13,65	15,17	49
50	17,50	13,75	14,29	17,68	13,93	14,47	50
51	17,85	14,03	14,58	18,03	14,21	14,77	51
52	18,20	14,30	14,88	18,39	14,49	15,07	52
53	18,55	14,58	15,18	18,74	14,76	14,38	53
54	18,90	14,85	15,48	19,09	15,04	15,68	54
55	19,25	15,13	15,77	19,45	15,32	15,98	55
56	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28	56
57	19,95	15,68	16,38	20,15	15,88	16,59	57
58	20,30	15,95	16,68	20,51	16,16	16,89	58
59	20,65	16,23	16,98	20,86	16,44	17,20	59
60	21,00	16,50	17,28	21,21	16,71	17,50	60
61	21,35	16,78	17,58	21,57	16,99	17,81	61
62	21,70	17,05	17,88	21,92	17,27	18,11	62
63	22,05	17,33	18,18	22,27	17,55	18,42	63
64	22,40	17,60	18,49	22,63	17,83	18,73	64
65	22,75	17,88	18,79	22,98	18,11	19,04	65
66	23,10	18,15	19,10	23,34	18,39	19,34	66
67	23,45	18,43	19,40	23,69	18,66	19,65	67
68	23,80	18,70	19,70	24,04	18,94	19,96	68
69	24,15	18,98	20,01	24,40	19,22	20,27	69
70	24,50	19,25	20,32	24,75	19,50	20,58	70

Tabelle I

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
31	14,51	12,18	12,47	14,61	12,28	12,58	31
32	14,98	12,57	12,88	15,08	12,68	13,00	32
33	15,45	12,96	13,29	15,55	13,08	13,41	33
34	15,91	13,35	13,71	16,02	13,48	13,83	34
35	16,38	13,75	14,12	16,50	13,88	14,25	35
36	16,85	14,14	14,54	16,97	14,27	14,67	36
37	17,32	14,54	14,95	17,44	14,66	15,09	37
38	17,79	14,93	15,37	17,91	15,06	15,51	38
39	18,25	15,32	15,78	18,38	15,46	15,93	39
40	18,71	15,71	16,20	18,86	15,86	16,35	40
41	19,18	16,10	16,62	19,33	16,25	16,77	41
42	19,65	16,50	17,04	19,80	16,65	17,19	42
43	20,12	16,89	17,46	20,27	17,05	17,61	43
44	20,59	17,28	17,88	20,74	17,44	18,04	44
45	21,05	17,68	18,30	21,21	17,84	18,46	45
46	21,52	18,07	18,72	21,69	18,24	18,89	46
47	21,99	18,46	19,14	22,16	18,63	19,32	47
48	22,46	18,85	19,56	22,63	19,03	19,74	48
49	22,93	19,25	19,98	23,10	19,43	20,17	49
50	23,39	19,64	20,41	23,57	19,82	20,59	50
51	23,86	20,03	20,83	24,04	20,22	21,02	51
52	24,33	20,42	21,26	24,51	20,62	21,45	52
53	24,80	20,82	21,68	24,99	21,01	21,88	53
54	25,26	21,21	22,11	25,46	21,41	22,31	54
55	25,73	21,60	22,54	25,93	21,81	22,74	55
56	26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56
57	26,67	22,39	23,39	26,87	22,60	23,61	57
58	27,14	22,78	23,82	27,34	23,00	24,04	58
59	27,61	23,17	24,25	27,81	23,39	24,47	59
60	28,07	23,57	24,68	28,29	23,79	24,91	60
61	28,54	23,96	25,11	28,76	24,19	25,34	61
62	29,01	24,35	25,54	29,23	24,58	25,77	62
63	29,48	24,75	25,97	29,70	24,98	26,21	63
64	29,95	25,14	26,41	30,17	25,38	26,65	64
65	30,41	25,53	26,84	30,64	25,77	27,09	65
66	30,88	25,93	27,27	31,11	26,17	27,53	66
67	31,35	26,32	27,71	31,59	26,57	27,97	67
68	31,81	26,71	28,14	32,06	26,96	28,41	68
69	32,28	27,10	28,58	32,53	27,35	28,85	69
70	32,75	27,50	29,02	33,00	27,75	29,29	70

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	24,85	19,53	20,62	25,10	19,78	20,89	71
72	25,20	19,80	20,93	25,46	20,06	21,20	72
73	25,55	20,08	21,24	25,81	20,34	21,51	73
74	25,90	20,35	21,55	26,16	20,61	21,83	74
75	26,25	20,63	21,85	26,52	20,89	22,14	75
76	26,60	20,90	22,16	26,87	21,17	22,45	76
77	26,95	21,18	22,47	27,22	21,45	22,77	77
78	27,30	21,45	22,78	27,58	21,73	23,08	78
79	27,65	21,73	23,09	27,93	22,01	23,39	79
80	28,00	22,00	23,40	28,29	22,29	23,71	80
81	28,35	22,28	23,72	28,64	22,56	24,02	81
82	28,70	22,55	24,03	28,99	22,84	24,34	82
83	29,05	22,83	24,34	29,35	23,12	24,66	83
84	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,97	84
85	29,75	23,38	24,97	30,05	23,68	25,29	85
86	30,10	23,65	25,28	30,41	23,96	25,61	86
87	30,45	23,93	25,60	30,76	24,24	25,93	87
88	30,80	24,20	25,91	31,11	24,51	26,25	88
89	31,15	24,48	26,23	31,47	24,79	26,57	89
90	31,50	24,75	26,54	31,82	25,07	26,89	90
91	31,85	25,03	26,86	32,17	25,35	27,21	91
92	32,20	25,30	27,18	32,53	25,63	27,53	92
93	32,55	25,58	27,49	32,88	25,91	27,85	93
94	32,90	25,85	27,81	33,24	26,19	28,17	94
95	33,25	26,13	28,13	33,59	26,46	28,49	95
96	33,60	26,40	28,45	33,94	26,74	28,82	96
97	33,95	26,68	28,77	34,30	27,02	29,14	97
98	34,30	26,95	29,09	34,65	27,30	29,47	98
99	34,65	27,23	29,41	35,00	27,58	29,79	99
100	35,00	27,50	29,73	35,36	27,86	30,11	100
101	35,35	27,78	30,05	35,71	28,14	30,44	101
102	35,70	28,05	30,37	36,06	28,41	30,77	102
103	36,05	28,33	30,70	36,42	28,69	31,09	103
104	36,40	28,60	31,02	36,77	28,97	31,42	104
105	36,75	28,88	31,34	37,12	29,25	31,75	105
106	37,10	29,15	31,67	37,48	29,53	32,08	106
107	37,45	29,43	31,99	37,83	29,81	32,41	107
108	37,80	29,70	32,32	38,19	30,09	32,74	108
109	38,15	29,98	32,64	38,54	30,36	33,07	109
110	38,50	30,25	32,97	38,89	30,64	33,40	110

Tabelle I

$C_{15}H_{24}O$				$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
71	33,22	27,89	29,46	33,47	28,15	29,73	71
72	33,69	28,28	29,90	33,94	28,54	30,17	72
73	34,15	28,67	30,34	34,41	28,94	30,61	73
74	34,62	29,07	30,78	34,89	29,34	31,06	74
75	35,09	29,46	31,22	35,36	29,73	31,50	75
76	35,56	29,85	31,66	35,83	30,13	31,95	76
77	36,03	30,25	32,10	36,30	30,53	32,40	77
78	36,49	30,64	32,54	36,77	30,92	32,84	78
79	36,96	31,03	32,98	37,24	31,31	33,29	79
80	37,43	31,43	33,43	37,71	31,71	33,74	80
81	37,90	31,82	33,87	38,19	32,11	34,19	81
82	38,37	32,21	34,32	38,66	32,50	34,64	82
83	38,84	32,60	34,77	39,13	32,90	35,09	83
84	39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84
85	39,77	33,39	35,66	40,07	33,69	35,99	85
86	40,24	33,78	36,11	40,54	34,09	36,44	86
87	40,70	34,18	36,56	41,01	34,49	36,90	87
88	41,17	34,57	37,01	41,49	34,88	37,35	88
89	41,64	34,96	37,46	41,96	35,28	37,80	89
90	42,11	35,36	37,92	42,43	35,68	38,26	90
91	42,57	35,75	38,37	42,90	36,08	38,71	91
92	43,04	36,14	38,82	43,37	36,47	39,17	92
93	43,51	36,53	39,27	43,84	36,87	39,63	93
94	43,98	36,92	39,73	44,31	37,26	40,09	94
95	44,45	37,32	40,18	44,79	37,66	40,55	95
96	44,92	37,71	40,64	45,26	38,05	41,01	96
97	45,39	38,10	41,10	45,73	38,45	41,47	97
98	45,85	38,50	41,55	46,20	38,85	41,93	98
99	46,32	38,89	42,01	46,67	39,24	42,39	99
100	46,79	39,29	42,47	47,14	39,64	42,86	100
101	47,26	39,68	42,93	47,61	40,04	43,32	101
102	47,72	40,07	43,39	48,09	40,43	43,78	102
103	48,19	40,46	43,85	48,56	40,83	44,24	103
104	48,66	40,85	44,32	49,03	41,23	44,71	104
105	49,13	41,25	44,78	49,50	41,63	45,18	105
106	49,59	41,64	45,24	49,97	42,02	45,65	106
107	50,06	42,04	45,70	50,44	42,42	46,12	107
108	50,53	42,43	46,16	50,91	42,81	46,59	108
109	51,00	42,82	46,63	51,39	43,21	47,06	109
110	51,46	43,21	47,10	51,86	43,61	47,53	110

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	38,85	30,53	33,30	39,25	30,92	33,73	111
112	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06	112
113	39,55	31,08	33,95	39,95	31,48	34,39	113
114	39,90	31,35	34,28	40,31	31,76	34,73	114
115	40,25	31,63	34,61	40,66	32,04	35,06	115
116	40,60	31,90	34,94	41,01	32,31	35,39	116
117	40,95	32,18	35,27	41,37	32,59	35,73	117
118	41,30	32,45	35,60	41,72	32,87	36,06	118
119	41,65	32,73	35,93	42,07	33,15	36,40	119
120	42,00	33,00	36,26	42,43	33,43	36,73	120
121	42,35	33,28	36,60	42,78	33,71	37,07	121
122	42,70	33,55	36,93	43,14	33,99	37,41	122
123	43,05	33,83	37,26	43,49	34,26	37,75	123
124	43,40	34,10	37,60	43,84	34,54	38,08	124
125	43,75	34,38	37,93	44,20	34,82	38,42	125
126	44,10	34,65	38,27	44,55	35,10	38,76	126
127	44,45	34,93	38,60	44,90	35,38	39,10	127
128	44,80	35,20	38,94	45,26	35,66	39,44	128
129	45,15	35,48	39,27	45,61	35,94	39,78	129
130	45,50	35,75	39,61	45,96	36,21	40,13	130
131	45,85	36,03	39,95	46,32	36,49	40,47	131
132	46,20	36,30	40,29	46,67	36,77	40,81	132
133	46,55	36,58	40,63	47,02	37,05	41,16	133
134	46,90	36,85	40,97	47,38	37,33	41,50	134
135	47,25	37,13	41,31	47,73	37,61	41,84	135
136	47,60	37,40	41,65	48,09	37,89	42,19	136
137	47,95	37,68	41,99	48,44	38,16	42,53	137
138	48,30	37,95	42,33	48,79	38,44	42,88	138
139	48,65	38,23	42,67	49,15	38,72	43,23	139
140	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58	140
141	49,35	38,78	43,36	49,85	39,28	43,92	141
142	49,70	39,05	43,71	50,21	39,56	44,27	142
143	50,05	39,33	44,05	50,56	39,84	44,62	143
144	50,40	39,60	44,39	50,91	40,11	44,97	144
145	50,75	39,88	44,74	51,27	40,39	45,32	145
146	51,10	40,15	45,09	51,62	40,67	45,67	146
147	51,45	40,43	45,44	51,97	40,95	46,02	147
148	51,80	40,70	45,78	52,33	41,23	46,38	148
149	52,15	40,98	46,13	52,68	41,51	46,73	149
150	52,50	41,25	46,48	53,04	41,79	47,08	150

Tabelle I

	$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
111	51,93	43,60	47,57	52,33	44,00	48,00	111
112	52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112
113	52,87	44,39	48,50	53,27	44,80	48,94	113
114	53,34	44,78	48,97	53,74	45,19	49,42	114
115	53,81	45,17	49,44	54,21	45,59	49,89	115
116	54,28	45,57	49,91	54,69	45,99	50,36	116
117	54,74	45,96	50,39	55,16	46,38	50,84	117
118	55,21	46,35	50,86	55,63	46,78	51,32	118
119	55,68	46,74	51,33	56,10	47,18	51,80	119
120	56,14	47,14	51,81	56,57	47,57	52,28	120
121	56,61	47,53	52,28	57,04	47,97	52,76	121
122	57,08	47,92	52,76	57,51	48,36	53,24	122
123	57,55	48,32	53,23	57,99	48,76	53,72	123
124	58,01	48,71	53,71	58,46	49,16	54,20	124
125	58,48	49,10	54,18	58,93	49,55	54,68	125
126	58,95	49,50	54,66	59,40	49,95	55,17	126
127	59,42	49,89	55,14	59,87	50,35	55,65	127
128	59,89	50,28	55,62	60,34	50,74	56,13	128
129	60,36	50,67	56,11	60,81	51,14	56,62	129
130	60,82	51,07	56,59	61,28	51,54	57,10	130
131	61,29	51,46	57,07	61,75	51,93	57,59	131
132	61,76	51,85	57,55	62,22	52,33	58,08	132
133	62,23	52,25	58,03	62,70	52,73	58,57	133
134	62,70	52,64	58,52	63,17	53,12	59,06	134
135	63,16	53,03	59,00	63,64	53,52	59,55	135
136	63,63	53,42	59,49	64,11	53,92	60,04	136
137	64,10	53,82	59,98	64,59	54,31	60,53	137
138	64,57	54,21	60,47	65,06	54,71	61,02	138
139	65,04	54,60	60,96	65,53	55,11	61,51	139
140	65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	140
141	65,97	55,39	61,94	66,47	55,90	62,50	141
142	66,44	55,78	62,43	66,94	56,30	63,00	142
143	66,90	56,18	62,93	67,41	56,69	63,50	143
144	67,37	56,57	63,42	67,89	57,09	64,00	144
145	67,84	56,96	63,92	68,36	57,49	64,50	145
146	68,31	57,35	64,41	68,83	57,88	65,00	146
147	68,78	57,75	64,91	69,30	58,28	65,50	147
148	69,25	58,14	65,40	69,77	58,68	66,00	148
149	69,72	58,53	65,90	70,24	59,07	66,50	149
150	70,18	58,93	66,40	70,71	59,46	67,00	150

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	52,85	41,53	46,83	53,39	42,06	47,44	151
152	53,20	41,80	47,18	53,74	42,34	47,79	152
153	53,55	42,08	47,53	54,10	42,62	48,15	153
154	53,90	42,35	47,88	54,45	42,90	48,50	154
155	54,25	42,63	48,23	54,80	43,18	48,86	155
156	54,60	42,90	48,58	55,16	43,46	49,21	156
157	54,95	43,18	48,94	55,51	43,74	49,57	157
158	55,30	43,45	49,29	55,86	44,01	49,93	158
159	55,65	43,73	49,65	56,22	44,29	50,29	159
160	56,00	44,00	50,00	56,57	44,57	50,65	160
161	56,35	44,28	50,36	56,92	44,85	51,01	161
162	56,70	44,55	50,71	57,28	45,13	51,37	162
163	57,05	44,83	51,07	57,63	45,41	51,73	163
164	57,40	45,10	51,42	57,99	45,69	52,09	164
165	57,75	45,38	51,78	58,34	45,96	52,46	165
166	58,10	45,65	52,14	58,69	46,24	52,82	166
167	58,45	45,93	52,50	59,05	46,52	53,18	167
168	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55	168
169	59,15	46,48	53,22	59,75	47,08	53,91	169
170	59,50	46,75	53,58	60,11	47,36	54,28	170
171	59,85	47,03	53,94	60,46	47,64	54,64	171
172	60,20	47,30	54,31	60,81	47,91	55,01	172
173	60,55	47,58	54,67	61,17	48,19	55,38	173
174	60,90	47,85	55,03	61,52	48,47	55,75	174
175	61,25	48,13	55,40	61,87	48,75	56,12	175
176	61,60	48,40	55,76	62,23	49,03	56,48	176
177	61,95	48,68	56,13	62,58	49,31	56,85	177
178	62,30	48,95	56,49	62,94	49,59	57,23	178
179	62,65	49,23	56,86	63,29	49,86	57,60	179
180	63,00	49,50	57,22	63,64	50,14	57,97	180
181	63,35	49,78	57,59	64,00	50,42	58,34	181
182	63,70	50,05	57,96	64,35	50,70	58,71	182
183	64,05	50,33	58,33	64,70	50,98	59,09	183
184	64,40	50,60	58,70	65,06	51,26	59,46	184
185	64,75	50,88	59,07	65,41	51,54	59,84	185
186	65,10	51,15	59,44	65,76	51,81	60,21	186
187	65,45	51,43	59,81	66,12	52,09	60,59	187
188	65,80	51,70	60,19	66,47	52,37	60,97	188
189	66,15	51,98	60,56	66,82	52,65	61,35	189
190	66,50	52,25	60,93	67,18	52,93	61,72	190

Tabelle I

	$C_{15}H_{24}O$				$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
151	70,65	59,32	66,90	71,19	59,86	67,51	151
152	71,12	59,71	67,40	71,66	60,26	68,01	152
153	71,58	60,10	67,90	72,13	60,65	68,52	153
154	72,05	60,50	68,40	72,60	61,05	69,02	154
155	72,52	60,89	68,90	73,07	61,45	69,53	155
156	72,99	61,28	69,41	73,54	61,84	70,04	156
157	73,46	61,68	69,91	74,01	62,24	70,55	157
158	73,92	62,07	70,42	74,49	62,64	71,06	158
159	74,39	62,46	70,92	74,96	63,03	71,57	159
160	74,86	62,86	71,43	75,43	63,43	72,08	160
161	75,33	63,25	71,93	75,90	63,83	72,59	161
162	75,80	63,64	72,44	76,37	64,22	73,10	162
163	76,26	64,03	72,95	76,84	64,62	73,62	163
164	76,73	64,42	73,46	77,31	65,02	74,13	164
165	77,20	64,82	73,97	77,78	65,41	74,65	165
166	77,67	65,21	74,49	78,26	65,81	75,16	166
167	78,14	65,60	75,00	78,73	66,21	75,68	167
168	78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	168
169	79,07	66,39	76,03	79,67	67,00	76,72	169
170	79,54	66,79	76,55	80,14	67,39	77,24	170
171	80,01	67,18	77,06	80,61	67,79	77,76	171
172	80,48	67,57	77,58	81,08	68,19	78,28	172
173	80,94	67,96	78,10	81,56	68,58	78,81	173
174	81,41	68,35	78,62	82,03	68,98	79,33	174
175	81,88	68,75	79,14	82,50	69,38	79,85	175
176	82,35	69,14	79,66	82,97	69,77	80,38	176
177	82,81	69,54	80,18	83,44	70,17	80,91	177
178	83,28	69,93	80,70	83,91	70,57	81,43	178
179	83,75	70,32	81,23	84,38	70,96	81,96	179
180	84,21	70,71	81,75	84,86	71,36	82,49	180
181	84,68	71,10	82,28	85,33	71,76	83,02	181
182	85,15	71,50	82,80	85,80	72,15	83,55	182
183	85,62	71,89	83,33	86,27	72,55	84,09	183
184	86,09	72,28	83,86	86,74	72,95	84,62	184
185	86,56	72,68	84,39	87,21	73,34	85,15	185
186	87,03	73,07	84,92	87,68	73,74	85,69	186
187	87,49	73,46	85,45	88,16	74,14	86,22	187
188	87,96	73,86	85,98	88,63	74,53	86,76	188
189	88,43	74,25	86,51	89,10	74,93	87,30	189
190	88,89	74,64	87,05	89,57	75,32	87,84	190

Tabelle 1

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
191	66,85	52,53	61,31	67,53	53,21	62,10	191
192	67,20	52,80	61,68	67,89	53,49	62,48	192
193	67,55	53,08	62,06	68,24	53,76	62,86	193
194	67,90	53,35	62,43	68,59	54,04	63,24	194
195	68,25	53,63	62,81	68,95	54,32	63,63	195
196	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01	196
197	68,95	54,18	63,57	69,65	54,88	64,39	197
198	69,30	54,45	63,95	70,01	55,16	64,78	198
199	69,65	54,73	64,33	70,36	55,44	65,16	199
200	70,00	55,00	64,71	70,71	55,71	65,55	200
201	70,35	55,28	65,09	71,07	55,99	65,93	201
202	70,70	55,55	65,47	71,42	56,27	66,32	202
203	71,05	55,83	65,85	71,77	56,55	66,71	203
204	71,40	56,10	66,23	72,13	56,83	67,09	204
205	71,75	56,38	66,62	72,48	57,11	67,48	205
206	72,10	56,65	67,00	72,84	57,39	67,87	206
207	72,45	56,93	67,39	73,19	57,66	68,26	207
208	72,80	57,20	67,77	73,54	57,94	68,65	208
209	73,15	57,48	68,16	73,90	58,22	69,04	209
210	73,50	57,75	68,55	74,25	58,50	69,44	210
211	73,85	58,03	68,93	74,60	58,78	69,83	211
212	74,20	58,30	69,32	74,96	59,06	70,22	212
213	74,55	58,58	69,71	75,31	59,34	70,62	213
214	74,90	58,85	70,10	75,66	59,61	71,01	214
215	75,25	59,13	70,49	76,02	59,89	71,41	215
216	75,60	59,40	70,88	76,37	60,17	71,80	216
217	75,95	59,68	71,28	76,72	60,45	72,20	217
218	76,30	59,95	71,67	77,08	60,73	72,60	218
219	76,65	60,23	72,06	77,43	61,01	73,00	219
220	77,00	60,50	72,45	77,79	61,29	73,40	220
221	77,35	60,78	72,85	78,14	61,56	73,80	221
222	77,70	61,05	73,25	78,49	61,84	74,20	222
223	78,05	61,33	73,64	78,85	62,12	74,60	223
224	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00	224
225	78,75	61,88	74,44	79,55	62,68	75,40	225
226	79,10	62,15	74,84	79,91	62,96	75,81	226
227	79,45	62,43	75,23	80,26	63,24	76,21	227
228	79,80	62,70	75,63	80,61	63,51	76,62	228
229	80,15	62,98	76,03	80,97	63,79	77,02	229
230	80,50	63,25	76,44	81,32	64,07	77,43	230

Tabelle I

$C_{15}H_{24}O$				$C_{15}H_{26}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
191	89,36	75,03	87,58	90,04	75,72	88,38	191
192	89,83	75,42	88,12	90,51	76,12	88,92	192
193	90,30	75,82	88,65	90,98	76,51	89,46	193
194	90,77	76,21	89,19	91,46	76,91	90,00	194
195	91,24	76,60	89,73	91,93	77,31	90,54	195
196	91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	196
197	92,17	77,39	90,81	92,87	78,10	91,64	197
198	92,64	77,78	91,35	93,34	78,50	92,18	198
199	93,11	78,17	91,89	93,81	78,89	92,73	199
200	93,57	78,57	92,44	94,28	79,29	93,28	200
201	94,04	78,96	92,98	94,76	79,68	93,83	201
202	94,51	79,35	93,53	95,23	80,08	94,38	202
203	94,98	79,75	94,07	95,70	80,48	94,93	203
204	95,44	80,14	94,62	96,17	80,87	95,48	204
205	95,91	80,53	95,17	96,64	81,26	96,03	205
206	96,38	80,92	95,72	97,11	81,66	96,59	206
207	96,85	81,32	96,27	97,58	82,06	97,14	207
208	97,32	81,71	96,82	98,05	82,45	97,70	208
209	97,79	82,10	97,37	98,52	82,85	98,25	209
210	98,25	82,50	97,92	99,00	83,25	98,81	210
211	98,72	82,89	98,48	99,47	83,64	99,37	211
212	99,19	83,28	99,03	99,94	84,04	99,93	212
213	99,66	83,67	99,59	100,41	84,44	100,49	213
214	100,12	84,07	100,14				214

Tabelle I

	$C_{10}H_{18}O$			$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
231	80,85	63,53	76,84	81,67	64,35	77,83	231
232	81,20	63,80	77,24	82,03	64,63	78,24	232
233	81,55	64,08	77,64	82,38	64,91	78,65	233
234	81,90	64,35	78,05	82,74	65,19	79,06	234
235	82,25	64,63	78,45	83,09	65,46	79,47	235
236	82,60	64,90	78,86	83,44	65,74	79,88	236
237	82,95	65,18	79,27	83,80	66,02	80,29	237
238	83,30	65,45	79,67	84,15	66,30	80,71	238
239	83,65	65,73	80,08	84,50	66,58	81,12	239
240	84,00	66,00	80,49	84,86	66,86	81,53	240
241	84,35	66,28	80,90	85,21	67,14	81,95	241
242	84,70	66,55	81,31	85,56	67,41	82,36	242
243	85,05	66,83	81,72	85,92	67,69	82,78	243
244	85,40	67,10	82,13	86,27	67,97	83,20	244
245	85,75	67,38	82,54	86,62	68,25	83,61	245
246	86,10	67,65	82,96	86,98	68,53	84,03	246
247	86,45	67,93	83,37	87,33	68,81	84,45	247
248	86,80	68,20	83,78	87,69	69,09	84,87	248
249	87,15	68,48	84,20	88,04	69,36	85,29	249
250	87,50	68,75	84,62	88,39	69,64	85,71	250
251	87,85	69,03	85,03	88,75	69,92	86,14	251
252	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56	252
253	88,55	69,58	85,87	89,45	70,48	86,98	253
254	88,90	69,85	86,29	89,81	70,76	87,41	254
255	89,25	70,13	86,71	90,16	71,04	87,83	255
256	89,60	70,40	87,13	90,51	71,31	88,26	256
257	89,95	70,68	87,55	90,87	71,59	88,69	257
258	90,30	70,95	87,97	91,22	71,87	89,11	258
259	90,65	71,23	88,40	91,57	72,15	89,54	259
260	91,00	71,50	88,82	91,93	72,43	89,97	260
261	91,35	71,78	89,25	92,28	72,71	90,40	261
262	91,70	72,05	89,67	92,64	72,99	90,83	262
263	92,05	72,33	90,10	92,99	73,26	91,27	263
264	92,40	72,60	90,52	93,34	73,54	91,70	264
265	92,75	72,88	90,95	93,70	73,82	92,13	265
266	93,10	73,15	91,38	94,05	74,10	92,57	266
267	93,45	73,43	91,81	94,40	74,38	93,00	267
268	93,80	73,70	92,24	94,76	74,66	93,44	268
269	94,15	73,98	92,67	95,11	74,94	93,87	269
270	94,50	74,25	93,10	95,46	75,21	94,31	270

Tabelle I

$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$			
E. Z.	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	E. Z.
271	94,85	74,53	93,54	95,82	75,49	94,75	271
272	95,20	74,80	93,97	96,17	75,77	95,19	272
273	95,55	75,08	94,40	96,52	76,05	95,63	273
274	95,90	75,35	94,84	96,88	76,33	96,07	274
275	96,25	75,63	95,28	97,23	76,61	96,51	275
276	96,60	75,90	95,71	97,59	76,89	96,96	276
277	96,95	76,18	96,15	97,94	77,16	97,40	277
278	97,30	76,45	96,59	98,29	77,44	97,84	278
279	97,65	76,73	97,03	98,65	77,72	98,29	279
280	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73	280
281	98,35	77,28	97,91	99,35	78,28	99,18	281
282	98,70	77,55	98,35	99,71	78,56	99,63	282
283	99,05	77,83	98,80	100,06	78,84	100,08	283
284	98,40	78,10	99,24	—	—	—	—
285	99,75	78,38	99,68	—	—	—	—
286	100,10	78,65	100,13	—	—	—	—

Geranyltiglinat: $C_4H_7COOC_{10}H_{17}$.

E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester	E. Z.	Ester
1	0,42	21	8,85	41	17,28	61	25,71	81	34,13
2	0,84	22	9,27	42	17,70	62	26,13	82	34,55
3	1,26	23	9,69	43	18,12	63	26,55	83	34,98
4	1,69	24	10,11	44	18,54	64	26,97	84	35,40
5	2,11	25	10,54	45	18,96	65	27,39	85	35,82
6	2,53	26	10,96	46	19,38	66	27,81	86	36,24
7	2,95	27	11,38	47	19,80	67	28,23	87	36,66
8	3,37	28	11,80	48	20,23	68	28,65	88	37,09
9	3,79	29	12,22	49	20,65	69	29,08	89	37,51
10	4,21	30	12,64	50	21,07	70	29,50	90	37,93
11	4,63	31	13,06	51	21,49	71	29,92	91	38,35
12	5,05	32	13,49	52	21,91	72	30,34	92	38,77
13	5,47	33	13,91	53	22,33	73	30,76	93	39,19
14	5,90	34	14,33	54	22,75	74	31,18	94	39,62
15	6,32	35	14,75	55	23,18	75	31,61	95	40,04
16	6,74	36	15,17	56	23,60	76	32,03	96	40,46
17	7,16	37	15,59	57	24,02	77	32,45	97	40,88
18	7,58	38	16,01	58	24,44	78	32,87	98	41,30
19	8,01	39	16,44	59	24,87	79	33,29	99	41,72
20	8,43	40	16,86	60	25,29	80	33,71	100	42,14

Tabelle II

zur Ermittlung der Esterzahl (Säurezahl, Verseifungszahl) sowie des Prozentgehaltes an Alkohol und Ester unmittelbar aus den verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge bei Anwendung von 1,50 g Öl.

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.; V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$ Tiglinat	$C_{10}H_{18}O$ Acetat	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{10}H_{20}O$ Acetat	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol im urspr. Öl
0,1	1,87	0,79	0,65	0,51	0,51	0,66	0,52	0,52
0,2	3,73	1,57	1,30	1,02	1,02	1,32	1,04	1,04
0,3	5,60	2,36	1,96	1,54	1,54	1,98	1,56	1,57
0,4	7,47	3,15	2,61	2,05	2,06	2,64	2,08	2,09
0,5	9,33	3,93	3,26	2,56	2,58	3,30	2,60	2,61
0,6	11,20	4,72	3,92	3,08	3,10	3,96	3,12	3,14
0,7	13,07	5,50	4,57	3,59	3,63	4,62	3,64	3,68
0,8	14,93	6,29	5,22	4,10	4,15	5,28	4,16	4,21
0,9	16,80	7,08	5,88	4,62	4,68	5,94	4,68	4,74
1,0	18,67	7,86	6,53	5,13	5,21	6,60	5,20	5,27
1,1	20,53	8,65	7,18	5,64	5,73	7,26	5,72	5,81
1,2	22,40	9,44	7,84	6,16	6,25	7,92	6,24	6,35
1,3	24,27	10,23	8,49	6,67	6,79	8,58	6,76	6,89
1,4	26,13	11,01	9,14	7,18	7,32	9,24	7,28	7,43
1,5	28,00	11,80	9,80	7,70	7,86	9,90	7,80	7,97
1,6	29,87	12,59	10,45	8,21	8,40	10,56	8,32	8,51
1,7	31,73	13,37	11,10	8,72	8,94	11,22	8,84	9,05
1,8	33,60	14,16	11,76	9,24	9,48	11,88	9,36	9,60
1,9	35,47	14,95	12,41	9,75	10,02	12,54	9,88	10,15
2,0	37,33	15,73	13,06	10,26	10,56	13,20	10,40	10,70
2,1	39,20	16,52	13,72	10,78	11,11	13,86	10,92	11,25
2,2	41,07	17,31	14,37	11,29	11,65	14,52	11,44	11,80
2,3	42,93	18,09	15,02	11,80	12,20	15,18	11,96	12,36
2,4	44,80	18,88	15,68	12,32	12,75	15,84	12,48	12,91
2,5	46,67	19,67	16,33	12,83	13,30	16,50	13,00	13,47
2,6	48,53	20,45	16,98	13,34	13,85	17,16	13,52	14,03
2,7	50,40	21,24	17,64	13,86	14,41	17,82	14,04	14,59
2,8	52,27	22,03	18,29	14,37	14,96	18,48	14,56	15,15
2,9	54,13	22,81	18,94	14,88	15,51	19,14	15,08	15,72
3,0	56,00	23,60	19,60	15,40	16,07	19,80	15,60	16,28

$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl	E.Z. (S.Z.; V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
0,87	0,73	0,73	0,88	0,74	0,74	1,87	0,1
1,74	1,46	1,47	1,76	1,48	1,48	3,73	0,2
2,62	2,20	2,21	2,64	2,22	2,22	5,60	0,3
3,49	2,93	2,95	3,52	2,96	2,97	7,47	0,4
4,36	3,66	3,69	4,40	3,70	3,72	9,33	0,5
5,24	4,40	4,44	5,28	4,44	4,48	11,20	0,6
6,11	5,13	5,19	6,16	5,18	5,23	13,07	0,7
6,98	5,86	5,94	7,04	5,92	5,98	14,93	0,8
7,86	6,60	6,69	7,92	6,66	6,74	16,80	0,9
8,73	7,33	7,44	8,80	7,40	7,50	18,67	1,0
9,60	8,06	8,19	9,68	8,14	8,26	20,53	1,1
10,48	8,80	8,95	10,56	8,88	9,03	22,40	1,2
11,35	9,53	9,71	11,44	9,62	9,80	24,27	1,3
12,22	10,26	10,47	12,32	10,36	10,57	26,13	1,4
13,10	11,00	11,24	13,20	11,10	11,34	28,00	1,5
13,97	11,73	12,00	14,08	11,84	12,11	29,87	1,6
14,84	12,46	12,77	14,96	12,58	12,88	31,73	1,7
15,72	13,20	13,54	15,84	13,32	13,66	33,60	1,8
16,59	13,93	14,32	16,72	14,06	14,45	35,47	1,9
17,46	14,66	15,09	17,60	14,80	15,23	37,33	2,0
18,34	15,40	15,87	18,48	15,54	16,01	39,20	2,1
19,21	16,13	16,65	19,36	16,28	16,80	41,07	2,2
20,08	16,86	17,43	20,24	17,02	17,58	42,93	2,3
20,96	17,60	18,21	21,12	17,76	18,37	44,80	2,4
21,83	18,33	19,00	22,00	18,50	19,17	46,67	2,5
22,70	19,06	19,79	22,88	19,24	19,97	48,53	2,6
23,58	19,80	20,58	23,76	19,98	20,76	50,40	2,7
24,45	20,53	21,37	24,64	20,72	21,56	52,27	2,8
25,32	21,26	22,16	25,52	21,46	22,36	54,13	2,9
26,20	22,00	22,96	26,40	22,20	23,17	56,00	3,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$ Tiglinat	$C_{10}H_{18}O$ Acetat	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{10}H_{20}O$ Acetat	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol im urspr. Öl
3,1	57,87	24,39	20,25	15,91	16,63	20,46	16,12	16,85
3,2	59,73	25,17	20,90	16,42	17,20	21,12	16,64	17,42
3,3	61,60	25,96	21,56	16,94	17,76	21,78	17,16	17,99
3,4	63,47	26,75	22,21	17,45	18,33	22,44	17,68	18,56
3,5	65,33	27,53	22,86	17,96	18,90	23,10	18,20	19,14
3,6	67,20	28,32	23,52	18,48	19,46	23,76	18,72	19,71
3,7	69,07	29,11	24,17	18,99	20,03	24,42	19,24	20,29
3,8	70,93	29,89	24,82	19,50	20,60	25,08	19,76	20,87
3,9	72,80	30,68	25,48	20,02	21,18	25,74	20,28	21,45
4,0	74,67	31,47	26,13	20,53	21,75	26,40	20,80	22,04
4,1	76,53	32,25	26,78	21,04	22,32	27,06	21,32	22,72
4,2	78,40	33,04	27,44	21,56	22,90	27,72	21,84	23,20
4,3	80,27	33,83	28,09	22,07	23,48	28,38	22,36	23,79
4,4	82,13	34,61	28,74	22,58	24,06	29,04	22,88	24,38
4,5	84,00	35,40	29,40	23,10	24,65	29,70	23,40	24,98
4,6	85,87	36,19	30,05	23,61	25,24	30,36	23,92	25,57
4,7	87,73	36,97	30,70	24,12	25,82	31,02	24,44	26,16
4,8	89,60	37,76	31,36	24,64	26,41	31,68	24,96	26,76
4,9	91,47	38,55	32,01	25,15	27,01	32,34	25,48	27,36
5,0	93,33	39,33	32,66	25,66	27,60	33,00	26,00	27,96
5,1	95,20	40,12	33,32	26,18	28,19	33,66	26,52	28,56
5,2	97,07	40,91	33,97	26,69	28,79	34,32	27,04	29,16
5,3	98,93	41,69	34,62	27,20	29,39	34,98	27,56	29,77
5,4	100,80	42,48	35,28	27,72	29,99	35,64	28,08	30,37
5,5	102,67	43,27	35,93	28,23	30,59	36,30	28,60	30,98
5,6	104,53	44,05	36,58	28,74	31,19	36,96	29,12	31,59
5,7	106,40	44,84	37,24	29,26	31,80	37,62	29,64	32,21
5,8	108,27	45,63	37,89	29,77	32,40	38,28	30,16	32,83
5,9	110,13	46,41	38,54	30,28	33,01	38,94	30,68	33,44
6,0	112,00	47,20	39,20	30,80	33,62	39,60	31,20	34,06
6,1	113,87	47,99	39,85	31,31	34,24	40,26	31,72	34,68
6,2	115,73	48,77	40,50	31,82	34,85	40,92	32,24	35,30
6,3	117,60	49,56	41,16	32,34	35,47	41,58	32,76	35,92
6,4	119,47	50,35	41,81	32,85	36,09	42,24	33,28	36,55
6,5	121,33	51,13	42,46	33,36	36,71	42,90	33,80	37,18
6,6	123,20	51,92	43,12	33,88	37,33	43,56	34,32	37,81
6,7	125,07	52,71	43,77	34,39	37,96	44,22	34,84	38,44
6,8	126,93	53,49	44,42	34,90	38,58	44,88	35,36	39,07
6,9	128,80	54,28	45,08	35,42	39,20	45,54	35,88	39,71
7,0	130,67	55,07	45,73	35,93	39,83	46,20	36,40	40,35

Tabelle II

$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
27,07	22,73	23,76	27,28	22,94	23,98	57,87	3,1
27,94	23,46	24,56	28,16	23,68	24,79	59,73	3,2
28,82	24,20	25,37	29,04	24,42	25,60	61,60	3,3
29,69	24,93	26,17	29,92	25,16	26,41	63,47	3,4
30,56	25,66	26,98	30,80	25,90	27,23	65,33	3,5
31,44	26,40	27,79	31,68	26,64	28,05	67,20	3,6
32,31	27,13	28,61	32,56	27,38	28,88	69,07	3,7
33,18	27,86	29,43	33,44	28,12	29,70	70,93	3,8
34,06	28,60	30,25	34,32	28,86	30,52	72,80	3,9
34,93	29,33	31,07	35,20	29,60	31,35	74,67	4,0
35,80	30,06	31,89	36,08	30,34	32,18	76,53	4,1
36,68	30,80	32,72	36,96	31,08	33,02	78,40	4,2
37,55	31,53	33,55	37,84	31,82	33,86	80,27	4,3
38,42	32,26	34,38	38,72	32,56	34,70	82,13	4,4
39,30	33,00	35,22	39,60	33,30	35,54	84,00	4,5
40,17	33,73	36,05	40,48	34,04	36,38	85,87	4,6
41,04	34,46	36,89	41,36	34,78	37,23	87,73	4,7
41,92	35,20	37,73	42,24	35,52	38,07	89,60	4,8
42,79	35,93	38,58	43,12	36,26	38,92	91,47	4,9
43,66	36,66	39,42	44,00	37,00	39,78	93,33	5,0
44,54	37,40	40,27	44,88	37,74	40,64	95,20	5,1
45,41	38,13	41,13	45,76	38,48	41,50	97,07	5,2
46,28	38,86	41,98	46,64	39,22	42,36	98,93	5,3
47,16	39,60	42,84	47,52	39,96	43,23	100,80	5,4
48,03	40,33	43,70	48,40	40,70	44,09	102,67	5,5
48,90	41,06	44,56	49,28	41,44	44,96	104,53	5,6
49,78	41,80	45,42	50,16	42,18	45,83	106,40	5,7
50,65	42,53	46,29	51,04	42,92	46,71	108,27	5,8
51,52	43,26	47,16	51,92	43,66	47,59	110,13	5,9
52,40	44,00	48,04	52,80	44,40	48,47	112,00	6,0
53,27	44,73	48,91	53,68	45,14	49,35	113,87	6,1
54,14	45,46	49,79	54,56	45,88	50,24	115,73	6,2
55,02	46,20	50,67	55,44	46,62	51,13	117,60	6,3
55,89	46,93	51,55	56,32	47,36	52,02	119,47	6,4
56,76	47,66	52,44	57,20	48,10	52,92	121,33	6,5
57,64	48,40	53,32	58,08	48,84	53,82	123,20	6,6
58,51	49,13	54,21	58,96	49,58	54,72	125,07	6,7
59,38	49,86	55,11	59,84	50,32	55,62	126,93	6,8
60,26	50,60	56,01	60,72	51,06	56,52	128,80	6,9
61,13	51,33	56,19	61,60	51,80	57,43	130,67	7,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$ Tiglinat	$C_{10}H_{18}O$ Acetat	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol	$C_{10}H_{18}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{10}H_{20}O$ Acetat	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol	$C_{10}H_{20}O$ Alkohol im urspr. Öl
7,1	*132,53*	55,85	46,38	36,44	40,47	46,86	36,92	40,99
7,2	*134,40*	56,64	47,04	36,96	41,10	47,52	37,44	41,63
7,3	*136,27*	57,43	47,69	37,47	41,73	48,18	37,96	42,28
7,4	*138,13*	58,21	48,34	37,98	42,37	48,84	38,48	42,93
7,5	*140,00*	59,00	49,00	38,50	43,02	49,50	39,00	43,58
7,6	*141,87*	59,79	49,65	39,01	43,66	50,16	39,52	44,22
7,7	*143,73*	60,57	50,30	39,52	44,30	50,82	40,04	44,87
7,8	*145,60*	61,36	50,96	40,04	44,95	51,48	40,56	45,53
7,9	*147,47*	62,15	61,61	40,55	45,60	52,14	41,08	46,19
8,0	*149,33*	62,93	52,26	41,06	46,25	52,80	41,60	46,85
8,1	*151,20*	63,72	52,92	41,58	46,90	53,46	42,12	47,51
8,2	*153,07*	64,51	53,57	42,09	47,55	54,12	42,64	48,17
8,3	*154,93*	65,29	54,22	42,60	48,20	54,78	43,16	48,83
8,4	*156,80*	66,08	54,88	43,12	48,86	55,44	43,68	49,50
8,5	*158,67*	66,87	55,53	43,63	49,53	56,10	44,20	50,17
8,6	*160,53*	67,65	56,18	44,14	50,19	56,76	44,72	50,84
8,7	*162,40*	68,44	56,84	44,66	50,85	57,42	45,24	51,51
8,8	*164,27*	69,23	57,49	45,17	51,51	58,08	45,76	52,19
8,9	*166,13*	70,01	58,14	45,68	52,18	58,74	46,28	52,87
9,0	*168,00*	70,80	58,80	46,20	52,86	59,40	46,80	53,55
9,1	*169,87*	71,59	59,45	46,71	53,54	60,06	47,32	54,23
9,2	*171,73*	72,37	60,10	47,22	54,21	60,72	47,84	54,91
9,3	*173,60*	73,16	60,76	47,74	54,89	61,38	48,36	55,60
9,4	*175,47*	73,95	61,41	48,25	55,57	62,04	48,88	56,29
9,5	*177,33*	74,73	62,06	48,76	56,25	62,70	49,40	56,98
9,6	*179,20*	75,52	62,72	49,28	56,93	63,36	49,92	57,67
9,7	*181,07*	76,31	63,37	49,79	57,61	64,02	50,44	58,36
9,8	*182,93*	77,09	64,02	50,30	58,30	64,68	50,96	59,06
9,9	*184,80*	77,88	64,68	50,82	59,00	65,34	51,48	59,76
10,0	*186,67*	78,67	65,33	51,33	59,69	66,00	52,00	60,46
10,1	*188,53*	79,45	65,98	51,84	60,38	66,66	52,52	61,17
10,2	*190,40*	80,24	66,64	52,36	61,08	67,32	53,04	61,87
10,3	*192,27*	81,03	67,29	52,87	61,78	67,98	53,56	62,58
10,4	*194,13*	81,81	67,94	53,38	62,48	68,64	54,08	63,29
10,5	*196,00*	82,60	68,60	53,90	63,19	69,30	54,60	64,01
10,6	*197,87*	83,39	69,25	54,41	63,90	69,96	55,12	64,73
10,7	*199,73*	84,17	69,90	54,92	64,61	70,62	55,64	65,44
10,8	*201,60*	84,96	70,56	55,44	65,32	71,28	56,16	66,16
10,9	*203,47*	85,75	71,21	55,95	66,03	71,94	56,68	66,89
11,0	*205,33*	86,53	71,86	56,46	66,75	72,60	57,20	67,61

Tabelle II

$C_{15}H_{24}O$ Acetat	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol	$C_{15}H_{24}O$ Alkohol im urspr. Öl	$C_{15}H_{26}O$ Acetat	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol	$C_{15}H_{26}O$ Alkohol im urspr. Öl	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
62,00	52,06	57,81	62,48	52,54	58,34	*132,53*	7,1
62,88	52,80	58,71	63,36	53,28	59,25	*134,40*	7,2
63,75	53,53	59,62	64,24	54,02	60,17	*136,27*	7,3
64,62	54,26	60,53	65,12	54,76	61,09	*138,13*	7,4
65,50	55,00	61,45	66,00	55,50	62,01	*140,00*	7,5
66,37	55,73	62,36	66,88	56,24	62,93	*141,87*	7,6
67,24	56,46	63,28	67,76	56,98	63,86	*143,73*	7,7
68,12	57,20	64,21	68,64	57,72	64,80	*145,60*	7,8
68,99	57,93	65,14	69,52	58,46	65,74	*147,47*	7,9
69,86	58,66	66,07	70,40	59,20	66,67	*149,33*	8,0
70,74	59,40	67,00	71,28	59,94	67,61	*151,20*	8,1
71,61	60,13	67,93	72,16	60,68	68,55	*153,07*	8,2
72,48	60,86	68,87	73,04	61,42	69,50	*154,93*	8,3
73,36	61,60	69,81	73,92	62,16	70,45	*156,80*	8,4
74,23	62,33	70,75	74,80	62,90	71,40	*158,67*	8,5
75,10	63,06	71,69	75,68	63,64	72,35	*160,53*	8,6
75,98	63,80	72,64	76,56	64,38	73,31	*162,40*	8,7
76,85	64,53	73,60	77,44	65,12	74,27	*164,27*	8,8
77,72	65,26	74,56	78,32	65,86	74,23	*166,13*	8,9
78,60	66,00	75,52	79,20	66,60	76,20	*168,00*	9,0
79,47	66,73	76,48	80,08	67,34	77,17	*169,87*	9,1
80,34	67,46	77,44	80,96	68,08	78,14	*171,73*	9,2
81,22	68,20	78,41	81,84	68,82	79,12	*173,60*	9,3
82,09	68,93	79,38	82,72	69,56	80,10	*175,47*	9,4
82,96	69,66	80,35	83,60	70,30	81,08	*177,33*	9,5
83,84	70,40	81,33	84,48	71,04	82,06	*179,20*	9,6
84,71	71,13	82,31	85,36	71,78	83,05	*181,07*	9,7
85,58	71,86	83,30	86,24	72,52	84,05	*182,93*	9,8
86,46	72,60	84,28	87,12	73,26	85,04	*184,80*	9,9
87,33	73,33	85,27	88,00	74,00	86,04	*186,67*	10,0
88,20	74,06	86,26	88,88	74,74	87,04	*188,53*	10,1
89,08	74,80	87,26	89,76	75,48	88,05	*190,40*	10,2
89,95	75,53	88,26	90,64	76,22	89,06	*192,27*	10,3
90,82	76,26	89,26	91,52	76,96	90,07	*194,13*	10,4
91,70	77,00	90,27	92,40	77,70	91,09	*196,00*	10,5
92,57	77,73	91,28	93,28	78,44	92,11	*197,87*	10,6
93,44	78,46	92,29	94,16	79,18	93,13	*199,73*	10,7
94,32	79,20	93,31	95,04	79,92	94,16	*201,60*	10,8
95,19	79,93	94,33	95,92	80,66	95,19	*203,47*	10,9
96,06	80,66	95,35	96,80	81,40	96,22	*205,33*	11,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
11,1	207,20	87,32	72,52	56,98	67,46	73,26	57,72	68,34
11,2	209,07	88,11	73,17	57,49	68,18	73,92	58,24	69,07
11,3	210,93	88,89	73,82	58,00	68,90	74,58	58,76	69,80
11,4	212,80	89,68	74,48	58,52	69,63	75,24	59,28	70,54
11,5	214,67	90,47	75,13	59,03	70,36	75,90	59,80	71,28
11,6	216,53	91,25	75,78	59,54	71,09	76,56	60,32	72,02
11,7	218,40	92,04	76,44	60,06	71,82	77,22	60,84	72,76
11,8	220,27	92,83	77,09	60,57	72,56	77,88	61,36	73,51
11,9	222,13	93,61	77,74	61,08	73,30	78,54	61,88	74,25
12,0	224,00	94,40	78,40	61,60	74,04	79,20	62,40	75,00
12,1	225,87	95,19	79,05	62,11	74,79	79,86	62,92	75,75
12,2	227,73	95,97	79,70	62,62	75,53	80,52	63,44	76,51
12,3	229,60	96,76	80,36	63,14	76,27	81,18	63,96	77,26
12,4	231,47	97,55	81,01	63,65	77,02	81,84	64,48	78,02
12,5	233,33	98,33	81,66	64,16	77,77	82,50	65,00	78,79
12,6	235,20	99,12	82,32	64,68	78,53	83,16	65,52	79,55
12,7	237,07	99,91	82,97	65,19	79,29	83,82	66,04	80,32
12,8	238,93	—	83,62	65,70	80,05	84,48	66,56	81,09
12,9	240,80	—	84,28	66,22	80,81	85,14	67,08	81,86
13,0	242,67	—	84,93	66,73	81,57	85,80	67,60	82,64
13,1	244,53	—	85,58	67,24	82,34	86,46	68,12	83,42
13,2	246,40	—	86,24	67,76	83,12	87,12	68,64	84,20
13,3	248,27	—	86,89	68,27	83,89	87,78	69,16	84,98
13,4	250,13	—	87,54	68,78	84,67	88,44	69,68	85,77
13,5	252,00	—	88,20	69,30	85,45	89,10	70,20	86,56
13,6	253,87	—	88,85	69,81	86,23	89,76	70,72	87,35
13,7	255,73	—	89,50	70,32	87,01	90,42	71,24	88,14
13,8	257,60	—	90,16	70,84	87,80	91,08	71,76	88,94
13,9	259,47	—	90,81	71,35	88,60	91,74	72,28	89,74
14,0	261,33	—	91,46	71,86	89,39	92,40	72,80	90,54
14,1	263,20	—	92,12	72,38	90,18	93,06	73,32	91,35
14,2	265,07	—	92,77	72,89	90,98	93,72	73,84	92,16
14,3	266,93	—	93,42	73,40	91,78	94,38	74,36	92,97
14,4	268,80	—	94,08	73,92	92,58	95,04	74,88	93,78
14,5	270,67	—	94,73	74,43	93,39	95,70	75,40	94,60
14,6	272,53	—	95,38	74,94	94,20	96,36	75,92	95,42
14,7	274,40	—	96,04	75,46	96,01	97,02	76,44	96,25
14,8	276,27	—	96,69	75,97	95,83	97,68	76,96	97,08
14,9	278,13	—	97,34	76,48	96,65	98,34	77,48	97,90
15,0	280,00	—	98,00	77,00	97,47	99,00	78,00	98,73

Tabelle II

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
96,94	81,40	96,38	97,68	82,14	97,25	207,20	11,1
97,81	82,13	97,41	98,56	82,88	98,29	209,07	11,2
98,68	82,86	98,44	99,44	83,62	99,33	210,93	11,3
99,56	83,60	99,48	100,32	84,36	100,38	212,80	11,4
100,43	84,33	100,51	—	—	—	214,67	11,5
—	—	—	—	—	—	216,53	11,6
—	—	—	—	—	—	218,40	11,7
—	—	—	—	—	—	220,27	11,8
—	—	—	—	—	—	222,13	11,9
—	—	—	—	—	—	224,00	12,0
—	—	—	—	—	—	225,87	12,1
—	—	—	—	—	—	227,73	12,2
—	—	—	—	—	—	229,60	12,3
—	—	—	—	—	—	231,47	12,4
—	—	—	—	—	—	233,33	12,5
—	—	—	—	—	—	235,20	12,6
—	—	—	—	—	—	237,07	12,7
—	—	—	—	—	—	238,93	12,8
—	—	—	—	—	—	240,80	12,9
—	—	—	—	—	—	242,67	13,0
—	—	—	—	—	—	244,53	13,1
—	—	—	—	—	—	246,40	13,2
—	—	—	—	—	—	248,27	13,3
—	—	—	—	—	—	250,13	13,4
—	—	—	—	—	—	252,00	13,5
—	—	—	—	—	—	253,87	13,6
—	—	—	—	—	—	255,73	13,7
—	—	—	—	—	—	257,60	13,8
—	—	—	—	—	—	259,47	13,9
—	—	—	—	—	—	261,33	14,0
—	—	—	—	—	—	263,20	14,1
—	—	—	—	—	—	265,07	14,2
—	—	—	—	—	—	266,93	14,3
—	—	—	—	—	—	268,80	14,4
—	—	—	—	—	—	270,67	14,5
—	—	—	—	—	—	272,53	14,6
—	—	—	—	—	—	274,40	14,7
—	—	—	—	—	—	276,27	14,8
—	—	—	—	—	—	278,13	14,9
—	—	—	—	—	—	280,00	15,0

Tabelle II

ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge	E. Z. (S.Z.;V.Z.)	$C_{10}H_{18}O$				$C_{10}H_{20}O$		
		Tiglinat	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl
15,1	*281,87*	—	98,65	77,51	98,29	99,66	78,52	99,57
15,2	*283,73*	—	99,30	78,02	99,12	100,32	79,04	100,40
15,3	*285,60*	—	99,96	78,54	99,95	—	—	—

Tabelle II

$C_{15}H_{24}O$			$C_{15}H_{26}O$			E. Z. (S.Z.;V.Z.)	ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl	Acetat	Alkohol	Alkohol im urspr. Öl		
—	—	—	—	—	—	*281,87*	15,1
—	—	—	—	—	—	*283,73*	15,2
—	—	—	—	—	—	*285,60*	15,3